



**HAL**  
open science

# Etude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés

Matthieu Guillermin

► **To cite this version:**

Matthieu Guillermin. Etude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés. Physique [physics]. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : . tel-00395196v4

**HAL Id: tel-00395196**

**<https://theses.hal.science/tel-00395196v4>**

Submitted on 16 Feb 2010

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

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

Université Jean Monnet de Saint-Etienne

# THÈSE

*présentée pour obtenir le grade de*

DOCTEUR EN SCIENCES

*par*

**Matthieu Guillermin**

ETUDE DU PANACHE D'ABLATION LASER FEMTOSECONDE,  
CONTRÔLE ET OPTIMISATION DES PROCÉDÉS

Soutenue le 14 Mai 2009 devant la commission d'examen :

Chantal LEBORGNE	Rapporteur
Juergen REIF	Rapporteur
Alain CATHERINOT	Président du jury
Gerard O'CONNOR	Examineur
Razvan STOIAN	Examineur
Eric AUDOUARD	Directeur de thèse
Florence GARRELIE	Co-Directrice de thèse
Jean-Philippe COLOMBIER	Membre invité



# REMERCIEMENTS

*Ce travail s'est déroulé au sein de l'équipe « Laser et Applications » du laboratoire Hubert Curien (ancien laboratoire du Traitement du Signal et Instrumentation). Je tiens à remercier les directeurs successifs de cette structure, Monsieur Pierre Laporte et Monsieur Florent Pigeon, qui ont accepté de m'accueillir durant deux stages successifs puis pendant les quatre années qu'aura nécessité la préparation de ma thèse de doctorat.*

*Je remercie vivement Florence Garrelie et Eric Audouard qui m'ont encadré, contre vents et marées, durant ce travail. Je leur dois en particulier d'avoir pu maintenir le cap pendant ces dernières années. Au-delà de leurs conseils et commentaires au niveau scientifique, ils m'ont beaucoup apporté sur le plan personnel en manifestant constamment une grande capacité d'écoute et de compréhension. J'ai particulièrement apprécié la grande proximité de Florence qui n'a jamais hésité à descendre « en salle de manip » dans les périodes de crise pour me faire profiter de son expérience et de sa capacité à prendre du recul. Je garde aussi précieusement en mémoire tous les conseils d'Eric ainsi que nos longues discussions concernant ma démarche philosophique et spirituelle. Sa clairvoyance et son réalisme auront largement contribué à assainir et renforcer les bases de mon projet professionnel.*

*Je remercie sincèrement les membres de mon jury de soutenance, et en particulier son président M. Alain Catherinot, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail. Mme Chantal Boulmer Leborgne et M. Juergen Reif ont accepté d'être rapport de mon manuscrit de thèse, je leur en suis profondément reconnaissant. Leurs corrections et commentaires ainsi que les divers échanges que nous avons pu avoir à propos de mon travail ont permis d'en augmenter largement la qualité. Je remercie de plus Gerard O'Connor qui a traversé la mer celtique et la manche afin de participer à ce jury. Je tiens à exprimer ma vive gratitude à Razvan Stoian dont les commentaires scientifiques acérés m'ont permis d'approfondir mes travaux. La large extension de ses connaissances scientifiques et sa disponibilité pour les partagées constituent une chance fantastique pour les étudiants comme moi. De plus, une grande partie de mon travail n'aurait pas existé sans la collaboration active de Jean-Philippe Colombier qui nous a fait profiter de son savoir théorique et de ses possibilités de simulations numériques. Sa participation a apporté une valeur ajoutée incalculable à mon travail en fournissant des bases solides pour l'interprétation des expériences. Je le remercie du fond du cœur.*

*Je tiens de plus à remercier l'ensemble des mes collègues du laboratoire Hubert Curien qui contribuent, jour après jour, à faire de notre cadre de travail, un espace serein et convivial sans lequel l'activité de recherche serait tout bonnement impossible. Je remercie en particulier Aurélien, mon voisin de bureau qui a toujours gardé son calme malgré mes sautes d'humeur et autres « pétages de câble ». Merci aussi à l'équipe des pauses cafés salutaires : Julien, Romain,*



*Nicolas, Benjamin, Sébastien, Hervé ... J'adresse aussi un énorme merci au personnel de la bibliothèque universitaire des sciences de la Métare.*

*Merci enfin à tous mes proches, famille et amis qui m'ont accompagné et soutenu au long de mon parcours (avec une mention spéciale pour mes parents qui ont souffert pour m'aider à corriger l'orthographe des mes écrits).*

*Si tu peux voir détruit l'ouvrage de ta vie  
Et sans dire un seul mot te mettre à rebâtir,  
Ou, perdre d'un seul coup le gain de cent parties  
Sans un geste et sans un soupir,*

[...]

*Si tu peux rencontrer Triomphe après Défaite  
Et recevoir ces deux menteurs d'un même front,  
Si tu peux conserver ton courage et ta tête  
Quand tous les autres les perdront,*

*Alors, les Rois, les Dieux, la Chance et la Victoire  
Seront à tout jamais tes esclaves soumis  
Et, ce qui vaut mieux que les Rois et la Gloire,*

*Tu seras un homme, mon fils.*

Rudyard KIPLING

(Extraits de « Tu seras un homme, mon fils »)



<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Ablation en régime femtoseconde</b>	<b>5</b>
1.1 Absorption de l'énergie optique . . . . .	6
1.2 Découplage des électrons et du réseau . . . . .	9
1.3 Mécanismes « non-thermiques » . . . . .	11
1.4 Phénomènes de relaxation après thermalisation de l'énergie . . . . .	12
1.4.1 Nucléation homogène en régime ultracourt . . . . .	15
1.4.2 Mécanismes au-delà du point critique . . . . .	18
1.5 Le panache d'ablation . . . . .	19
1.5.1 Généralités sur l'état de plasma . . . . .	19
1.5.2 Le panache d'ablation en régime femtoseconde . . . . .	23
1.6 Conclusion . . . . .	25
<b>2 Description des moyens expérimentaux et numériques</b>	<b>27</b>
2.1 Système laser femtoseconde . . . . .	27
2.1.1 Chaîne laser femtoseconde . . . . .	28
2.1.2 Mise en forme temporelle des impulsions laser femtoseconde . . . . .	33
2.1.3 Caractérisation temporelle des impulsions laser mises en forme . . . . .	36
2.2 Chambre d'interaction . . . . .	39
2.3 Evaluation de la fluence . . . . .	40
2.4 Caractérisation de l'émission optique du panache d'ablation . . . . .	44
2.4.1 Analyse spectroscopique de l'émission optique du panache d'ablation . . . . .	44
2.4.2 Imagerie directe de l'émission optique du panache d'ablation . . . . .	53
2.5 Moyens de caractérisations « Ex-situ » . . . . .	53
2.5.1 Profilométrie . . . . .	54
2.5.2 Microscopie électronique à balayage . . . . .	54

2.5.3	Diffraction de rayons X . . . . .	55
2.6	Moyens d'investigations numériques . . . . .	57
2.6.1	Optimisation par algorithmes génétiques . . . . .	57
2.6.2	Simulation de l'interaction . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Contrôle du panache d'ablation d'aluminium</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	63
3.2	Etude préliminaire du panache d'ablation de l'aluminium . . . . .	67
3.2.1	Caractérisation du spectre d'émission optique de l'aluminium en régime femtoseconde . . . . .	67
3.2.1.1	Spectre typique de l'émission optique du plasma d'ablation d'aluminium . . . . .	67
3.2.1.2	Etude métrologique des mesures spectroscopiques . . . . .	71
3.2.1.3	Evolution du spectre d'émission de l'aluminium en fonction de la fluence laser . . . . .	72
3.2.2	Géométrie d'expansion du panache d'ablation d'aluminium . . . . .	74
3.2.3	Dépôt de couches minces . . . . .	75
3.3	Réponse de l'émission à des formes temporelles prédéfinies . . . . .	78
3.4	Optimisation de l'émission d'Al-II par rapport à l'émission d'Al-I . . . . .	82
3.4.1	Optimisation à forte fluence laser . . . . .	82
3.4.1.1	Optimisation . . . . .	82
3.4.1.2	Analyse de la forme temporelle optimisée . . . . .	88
3.4.1.3	Géométrie d'expansion du plasma . . . . .	91
3.4.1.4	Conséquences pour le dépôt de couches minces . . . . .	93
3.4.1.5	Simulations et discussion . . . . .	98
3.4.1.6	Conclusion . . . . .	108
3.4.2	Optimisation à faible fluence . . . . .	110
3.5	Optimisation de l'émission d'Al-III par rapport à l'émission d'Al-II . . . . .	115
3.5.1	Résultats expérimentaux . . . . .	115
3.5.2	Simulation et discussion . . . . .	120
3.5.3	Conclusion . . . . .	123
3.6	Conclusion . . . . .	124
<b>4</b>	<b>Contrôle du panache d'ablation du laiton</b>	<b>129</b>
4.1	Introduction . . . . .	129
4.2	Emission optique du laiton en régime femtoseconde . . . . .	132
4.2.1	Caractérisation du spectre d'émission optique du laiton en régime femtoseconde . . . . .	132
4.2.2	Evolution de l'émission optique du laiton en fonction de la fluence laser . . . . .	138
4.2.3	Structuration du panache d'ablation . . . . .	140

4.3	Réponse à des formes temporelles prédéfinies . . . . .	146
4.4	Optimisations par algorithme génétique . . . . .	153
4.4.1	Optimisation du rapport des intensités d'émission du cuivre et du zinc . .	153
4.4.2	Optimisation du signal des espèces neutres à basse énergie . . . . .	155
4.4.3	Optimisation du signal des espèces ionisées à forte énergie . . . . .	158
4.5	Influence de la mise en forme temporelle des impulsions en fonction de l'énergie : Equivalence « énergie - forme temporelle » . . . . .	162
4.6	Résumé et conclusion . . . . .	164
<b>5</b>	<b>Etude des structures périodiques de surfaces</b>	<b>169</b>
5.1	Introduction . . . . .	169
5.2	Structures périodiques de surface « classiques » . . . . .	171
5.3	Mécanismes de formation des structures périodiques de surface . . . . .	173
5.3.1	Modèle « Surface Scattered Wave » . . . . .	173
5.3.2	Modèle « General Scattering Wave » . . . . .	176
5.3.3	Approche alternative . . . . .	178
5.4	Etude des structures périodiques de surface en régime femtoseconde . . . . .	180
5.4.1	Impact du nombre d'impulsion et de la fluence laser . . . . .	180
5.4.2	Impact de la direction de la polarisation du faisceau laser . . . . .	185
5.4.3	Discussion . . . . .	186
5.5	Réponse de la formation des structures périodiques à des formes temporelles prédéfinies . . . . .	189
5.5.1	Résultats expérimentaux . . . . .	189
5.5.2	Discussion : Analyse croisée des résultats . . . . .	193
5.6	Conclusion . . . . .	196
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>199</b>
	<b>Annexe A : Adaptive control of femtosecond laser ablation plasma emission, <i>Applied Surface Science, Volume 255, Issue 10, 1 March 2009, Pages 5163- 5166.</i></b>	<b>205</b>
	<b>Annexe B : Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation, <i>Applied Surface Science Volume 253, Issue 19, 31 July 2007, Pages 8075-8079.</i></b>	<b>211</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>219</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>227</b>

**Abbréviations**

AFM	Microscopie à force atomique
DP	Double impulsion laser
GSW	General Scattering Wave
LIBS	Spectroscopie de l'émission optique du panache d'ablation
LP	Impulsion laser étirée temporellement
MEB	Microscopie électronique à balayage
MS-TOF	Spectrométrie de masse à temps de vol
OP(i)	i-ème forme temporelle optimisée
PLD	Dépôt de couches par ablation laser impulsif
S,L,G	Solide, Liquide, Gaz
SLM	Modulateur Spatial de Lumière
SP	Impulsion laser ultra-brève (durée 150 fs)
SSW	Surface Scattered Wave
XRD	Diffraction de rayons X

**Principaux symboles**

$\gamma$	Coefficient de couplage électron - ion (ou électron - phonon)
$\Delta t$	Délai entre deux impulsions
$\delta t$	Durée de l'acquisition
$\epsilon$	Permittivité relative
$\theta$	Angle par rapport à la normale à la surface de la cible
$\Lambda$	Périodicité des ripples
$\lambda$	Longueur d'onde
$\nu_{nm}$	Fréquence centrale de l'émission de la transition atomique d'un niveau $n$ vers un niveau $m$
$\rho$	Densité
$\vec{\rho}$	Position dans le plan de la surface irradiée
$\tau$	Durée de l'impulsion laser
$\tau_E$	Temps de couplage électron - ion (ou électron - phonon)
$\tau_M$	Echelle de temps caractéristique d'un processus particulier M
$\chi_r$	Potentiel d'ionisation d'un élément $r$
$\chi$	Polarisabilité
$\omega$	Pulsation

## Principaux symboles

$A_{nm}$	Probabilité de transition atomique d'un niveau $n$ vers un niveau $m$
$B_r$	Fonction de partition d'un élément $r$
$\vec{E}$	Champ électrique complexe
$E_i$	Energie d'un niveau $i$
$F, F_{th}$	Fluence laser, Fluence seuil ( $th$ )
$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$	Densité dans l'espace des phases
$g_i$	Multiplicité d'un niveau $i$
$\vec{H}$	Champ magnétique complexe
$I$	Intensité laser
$\vec{K}$	Vecteur d'onde parallèle à la surface irradiée
$\vec{k}$	Vecteur d'onde du faisceau laser incident
$m$	Masse
$M_\lambda^i(XP)$	Facteur multiplicatif d'une raie centrée sur $\lambda$ d'un élément $i$ pour une impulsion laser de forme temporelle $XP$
$N$	Nombre d'impulsions
$N_i$	Densité totale d'un élément $i$
$n$	Densité atomique
$n_e$	Densité électronique
$n_i$	Densité d'un élément dans l'état $i$
$\vec{P}$	Polarisation
$P$	Pression
$P_{moy}$	Puissance moyenne du laser
$\vec{r}, x, y, z, t$	Position ( $\vec{r}$ ) par rapport au centre de la zone irradiée, coordonnées radiales ( $x, y$ ) et longitudinale ( $z$ ), temps ( $t$ )
$T$	Température du matériau
$T_{e,i}$	Températures des systèmes électronique ( $e$ ) et ionique ( $i$ )
$T_{exc}$	Température d'excitation du plasma
$T_{xy}(\vec{r}, t)$	Température cinétique radiale
$T_z(\vec{r}, t)$	Température cinétique longitudinale
$t_{acq}$	Délai entre l'impact laser et l'acquisition
$u(\vec{r}, t)$	Vitesse longitudinale du centre de masse du panache ablaté
$\vec{v}, v_x, v_y, v_z$	Vitesse et vitesses radiales ( $v_x, v_y$ ) et longitudinale ( $v_z$ )





Le principe de l'émission stimulée décrit en 1917 par Albert Einstein associé au processus de pompage optique proposé en 1950 par Alfred Kastler a permis la réalisation du premier système basé sur « l'Amplification de la Lumière par Emission Stimulée de Radiation » (système LASER). En effet, le physicien américain Théodore Maiman obtint pour la première fois en 1960 une émission laser à partir d'un cristal de rubis. Durant deux décennies, les apports du laser furent progressivement transférés vers les applications technologiques. A partir des années 80, le laser devint un outil couramment utilisé dans l'industrie en particulier pour la découpe et la soudure. Le premier avantage du laser est de permettre l'apport de l'énergie sans contact mécanique avec le matériau à traiter. Ceci permet d'allonger la durée de vie des machines outils, de limiter les phénomènes de contamination et d'autoriser le couplage énergétique avec des cibles mécaniquement inaccessibles. Le second aspect inédit des systèmes laser est la capacité de concentration spatiale et temporelle de l'énergie. La concentration spatiale est à la base de l'effet laser mais la distribution de l'énergie sous la forme de flash ou d'impulsions, permettant d'accroître la puissance fournie au matériau, s'est rapidement développée suite à l'invention du premier système laser. Seulement une année plus tard, F. J. McClung et R. W. Hellwarth parvinrent à concentrer l'énergie lumineuse sur quelques nanosecondes en modulant les pertes de la cavité laser [1]. Ce type de laser, nommé laser « Q-switch », permet d'atteindre des densités de puissance de l'ordre de  $10^8$  W/cm<sup>2</sup> ce qui excède le seuil de la coupure diélectrique pour tous les matériaux. Le laser permet alors d'usiner les matériaux les plus durs comme le diamant ou les céramiques.

En 1964, des impulsions de durée inférieures à la nanoseconde furent obtenues par Hargrove grâce à la technique du blocage de mode [2]. Des impulsions ultra-brèves (sur l'échelle de temps femtoseconde) furent produites en 1980 en utilisant le mécanisme d'auto-blocage de mode [3]. Leur amplification pu être réalisée en 1985 par la méthode de « l'amplification à dérive de fréquence » [4]. L'utilisation des impulsions femtosecondes permet de retirer une couche de complexité dans l'analyse des processus mis en jeu lors de l'interaction entre la lumière et

la matière. En effet, durant une impulsion ultra-brève seuls les électrons peuvent être mis en mouvement et l'énergie est absorbée avant toute éjection de matière. Il s'ensuit que l'interaction laser - matière en régime femtoseconde ne nécessite pas la description de l'absorption du faisceau laser par la matière éjectée (écranage plasma). La brièveté des impulsions limite la diffusion thermique de l'énergie et l'extension de la zone affectée thermiquement par le couplage énergétique. Ceci apporte des améliorations critiques pour les applications d'usinage de précision et de marquage [5, 6]. De plus, la formation de structure périodique en surface du solide irradié avec des caractéristiques propres au régime femtoseconde a été reportée [7]. D'autre part, l'analyse du plasma induit par les impulsions femtosecondes permet d'étudier l'interaction du point de vue fondamental [8–11]. Cette analyse révèle des comportements émergents, par rapport aux panaches d'ablation produit par des impulsions plus longues, qui sont reliés aux états extrêmement hors-équilibres de la matière produits par les impulsions ultra-brèves [12]. Les laser femtosecondes peuvent aussi être utilisés pour les applications de dépôt de couches minces d'une large variété de matériaux tels que des Diamond-Like Carbon [13–15], des oxydes [16, 17], des nitrures [18–20] ou des quasicristaux [21] et sont spécifiquement adaptés à la production de nanoparticules [22–24]. La maîtrise de la distribution spatiale et temporelle du couplage énergétique se révèle être de première importance tant sur le plan technologique que fondamental. Les procédés d'usinage de précision peuvent être optimisés par une correction et une mise en forme spatiale du faisceau laser [25]. Il a aussi été montré l'intérêt du contrôle de la distribution temporelle des impulsions laser pour l'étude spectroscopique du plasma [26–28] et le dépôt de couches minces [29, 30] par l'emploi de formes temporelles complexes. Une procédure numérique adaptative de définition des formes temporelles s'appuyant sur un feedback expérimental peut être utilisée pour contrôler l'interaction laser - matière dans sa globalité, comme par exemple en femtochimie [31]. Dans le cadre de l'ablation laser en régime femtoseconde, ce type de méthode a été employé pour optimiser le couplage énergétique afin d'augmenter la production d'ions [32, 33] ou de contrôler la formation des nanoparticules [34], montrant les fortes potentialités associées à la mise en forme temporelle des impulsions laser femtosecondes pour les procédés de dépôt de couches minces.

C'est dans ce contexte que s'insère ce travail de thèse. En effet, les thématiques d'usinage de précision et de dépôt de couches minces par ablation laser en régime femtoseconde sont deux axes de recherches importants au sein de notre équipe du Laboratoire Hubert Curien. L'accent est mis sur l'optimisation et la maîtrise des procédés en vue du développement d'applications originales, et sur l'analyse plus fondamentale de l'interaction dans le but d'élucider les mécanismes mis en jeu dans les phénomènes d'ablation. Par rapport à l'utilisation d'impulsions de durées plus longues, il a été en particulier démontré la réduction de la zone thermiquement affectée lors de l'usinage de métaux [35] ainsi que l'optimisation des procédés de dépôt de DLC (Diamond-Like Carbon) au niveau de l'adhérence des couches [36] par l'irradiation avec des impulsions femtosecondes. Ces travaux, validant l'intérêt de l'utilisation des systèmes

laser femtosecondes, ont été prolongés par des recherches sur la maîtrise des impulsions laser femtosecondes et leur adaptation à des problématiques particulières. Dans le cadre de l'usinage de précision, la possibilité et l'intérêt d'une mise en forme géométrique du faisceau laser a été mise en évidence [37]. En parallèle, des travaux de modélisation ont été menés pour enrichir la compréhension de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde [38]. D'autre part, la maîtrise du couplage énergétique dans le domaine temporel s'est révélée féconde pour l'inscription de guides d'onde dans la masse de matériaux transparents par induction d'une modification de l'indice, avec en particulier l'emploi de boucles d'optimisation adaptatives lors de la recherche des formes temporelles des impulsions laser adaptées [39].

Le travail présenté ici vise également à accroître la compréhension et la maîtrise des processus d'ablation laser en régime femtoseconde en s'appuyant sur l'étude, en particulier spectroscopique, de l'émission optique du panache de matière ablatée par des impulsions dont on contrôle la fluence laser et la forme temporelle. Un dispositif de caractérisation spectroscopique de l'émission optique du plasma induit par les impulsions laser a donc été développé et intégré à l'ensemble du système expérimental pré-existant. Il a été principalement employé à l'étude du panache d'ablation généré par l'irradiation de deux matériaux métalliques : l'aluminium (Al) et le laiton (CuZn). Le premier étant un métal couramment étudié, ses propriétés et son comportement lors de l'ablation laser (en particulier en régime femtoseconde) sont relativement bien établis. Dans un premier temps, cela en fait un matériau adapté au test et à la validation du système expérimental développé. Cette étape franchie, l'analyse des comportements induits sur l'émission optique du plasma d'aluminium par une modification des caractéristiques du faisceau laser incident (notamment avec une mise en forme temporelle des impulsions) produit des résultats expérimentaux enrichissant la compréhension des phénomènes d'interaction et d'ablation. Dans un troisième temps, les informations extraites de la mesure spectroscopique de l'émission optique du plasma d'ablation sont utilisées en temps réel (via une boucle de contrôle adaptative basée sur un algorithme évolutionnaire) afin de définir des formes temporelles pour les impulsions laser les plus adaptées possibles à des objectifs particuliers, comme par exemple l'augmentation de l'intensité lumineuse totale émise par le panache d'ablation. Les résultats expérimentaux sont confrontés aux informations fournies par des simulations numériques réalisées au sein de notre équipe. L'aluminium présente plutôt un intérêt au niveau de l'étalonnage du dispositif et de la compréhension fondamentale des mécanismes d'ablation. Néanmoins, les liens entre l'émission optique du panache d'ablation, les caractéristiques des espèces qui le composent et la nature des couches minces élaborées en collectant la matière ablatée laissent entrevoir un potentiel applicatif important. La nature composée du laiton fait de la compréhension fondamentale de son ablation une thématique très complexe, mais les applications sont plus nombreuses avec en particulier l'étude chimique micro-élémentaire par spectroscopie optique (Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS). Les deux derniers points de la démarche de recherche présentée ci-dessus pour l'aluminium (l'étude de l'émission optique du plasma en fonction des paramètres des impulsions laser, suivie de l'utilisation d'une boucle d'optimisation

adaptative pour adapter la forme temporelle des impulsions à un objectif particulier) sont donc appliqués au cas du laiton dans une optique d'optimisation des procédés (en particulier LIBS).

La suite de ce manuscrit présente l'ensemble de l'étude menée dans le cadre défini ci-dessus. Le **chapitre 1** consiste en une synthèse de la bibliographie sur l'ablation en régime femtoseconde en partant de l'absorption de l'énergie optique par le système électronique, jusqu'à la thermalisation des électrons et des ions et à l'évolution thermodynamique consécutive subie par le matériau irradié. Nous aborderons les conséquences induites sur les produits de l'ablation et sur la formation du plasma. L'ensemble du dispositif expérimental mis en jeu dans cette étude est présenté au **chapitre 2** avec en particulier la description de la mise en forme temporelle des impulsions laser par la modulation spectrale de leur phase à partir d'un modulateur spatial de lumière. Les **chapitres 3** et **4** présentent les résultats de l'étude des panaches d'ablation respectivement induits à partir de cibles d'aluminium et de laiton. Une attention particulière est portée à l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions et plusieurs optimisations de l'interaction sont décrites. Dans le cas de l'aluminium, les données expérimentales sont confrontées aux résultats de simulations numériques afin de proposer des schémas d'interprétation du phénomène d'ablation en régime femtoseconde et de sa réponse à la mise en forme temporelle des impulsions laser. Le **chapitre 5** clôture ce travail par une analyse de la structuration périodique induite à la surface de cibles métalliques en régime femtoseconde puis en fonction de la forme temporelle employée pour le dépôt énergétique. Ce dernier chapitre permet de compléter l'étude des comportements de la matière éjectée par une exploration des structures adoptées par la matière non-ablatée.

# CHAPITRE 1

---

## Ablation en régime femtoseconde

---

Ce premier chapitre présente l'étude des données de la littérature concernant l'ablation par impulsions laser femtoseconde. La première problématique consiste en la description des modalités de l'absorption de l'énergie électromagnétique incidente. La brièveté du dépôt énergétique impose de décomposer le matériau pendant les premiers instants de l'interaction en un système électronique « chaud » de température  $T_e$  et un système ionique « froid » de température  $T_i$ . L'énergie initialement absorbée par le système électronique est progressivement transférée au système ionique par couplage électron - ion (dans un solide, on parle aussi de couplage électron - phonon) jusqu'à atteindre un état d'équilibre thermodynamique entre les deux sous-systèmes qui autorise la définition d'une température unique pour le matériau. Le temps  $\tau_E$  mis pour atteindre cet équilibre est appelé temps de couplage électron - ion (ou électron - phonon). De façon générale [40], lorsque les phénomènes de modification du matériau se produisant sur une échelle de temps plus courte que le temps de thermalisation des électrons et des ions  $\tau_E$ , ils sont dits « non-thermiques » (ou « photo-chimiques »). Les phénomènes se déroulant sur une échelle de temps plus longue que  $\tau_E$  peuvent être décrits en terme thermodynamique à travers les variables de Pression  $P$ , Température  $T$  et Densité  $\rho$  et sont dits « thermiques » (ou « photo-thermiques »). Compte tenu des taux de chauffage importants induits par les impulsions laser femtosecondes, la nucléation homogène de bulles de gaz dans la phase liquide ainsi que la description des états sur-critique du matériau sont deux éléments essentiels à l'analyse de l'ablation dans ce régime ultra-bref. L'ensemble des mécanismes d'ablation conduisent à la formation d'un panache dont les composantes vont de la matière totalement atomisée et éventuellement ionisée (plasma) aux particules solides en passant par des éléments sous forme liquide.

Au cours de ce chapitre, nous détaillerons l'esquisse présentée ci-dessus en nous appuyant sur les études de la littérature. Nous débuterons par l'exposé d'éléments concernant l'absorption de l'énergie laser incidente et du phénomène de découplage des électrons et des ions. Nous

poursuivrons par la présentation de différents mécanismes d’ablation « non-thermiques » puis « thermiques ». Ceci nous amènera à détailler la composition du panache d’ablation en régime femtoseconde.

## 1.1 Absorption de l’énergie optique

L’interaction de la lumière avec un solide se fait à travers les excitations élémentaires qui sont optiquement actives. Ces modes de couplage entre la lumière et la matière peuvent être des excitations électroniques (excitations intra ou inter bandes, excitons ou plasmons ...) ou bien l’excitation de phonons, de polaritons, etc ... La différence de masse entre les électrons et les ions (qui est minimum dans le cas de l’hydrogène  $m_e/m_p = 1/1836$  avec  $m_e$  masse de l’électron et  $m_p$  la masse du proton) implique que les impulsions laser courtes ou ultra courtes se couplent majoritairement avec le système électronique. Les propriétés du matériau irradié conditionnent largement les modes de couplage de l’énergie électromagnétique incidente avec les électrons. En particulier, la structure atomique et la morphologie de la surface présentent un impact significatif sur les modalités d’absorption.

Un matériau solide est représenté par un assemblage de noyaux entourés d’électrons et éventuellement organisés périodiquement pour former un réseau. Parmi les éléments du système électronique, on distinguera les électrons de « cœur » et les électrons de « valence ». Les électrons de cœur sont fortement liés aux noyaux et donc localisés. Leur énergie typique de liaison est très élevée (plusieurs centaines d’eV [41]) et ils ne sont par conséquent accessibles qu’à des excitations particulièrement énergétiques qui dépassent le cadre de notre étude. Les électrons de valence contribuent aux liaisons du solide et déterminent sa structure atomique et son comportement chimique. Ils peuvent être échangés entre deux ions (noyaux et électrons de cœur) pour former une liaison covalente mais aussi partagés entre les ions du solide (ils sont alors délocalisés). Leur énergie d’excitation correspond à l’énergie des photons de la gamme visible et proche UV typique de notre étude. Par ailleurs, les matériaux considérés ici sont en général initialement sous forme cristalline. On considèrera donc dans la suite le solide comme un assemblage périodique d’ions (dont le degré d’ionisation est fixé par le nombre d’électrons de valence partagé par chaque atome) accompagné d’un bain d’électrons délocalisés. La distribution spatiale de ces électrons n’apporte que peu d’information, mais on peut utiliser la représentation de leur énergie en fonction de leur vecteur d’onde (ou de leur quantité de mouvement) qui conduit à définir une « structure en bandes » indiquant les états possibles pour les éléments du système électronique. Ces états (ou niveaux) possibles sont occupés jusqu’au niveau de Fermi ( $E_F$ ) qui est défini par le dernier état potentiellement occupé à  $T = 0$  K. La première bande abritant un état disponible est nommée bande de conduction alors que la dernière bande totalement occupée est appelée bande de valence. En fonction de la position du niveau de Fermi et de l’écart énergétique entre bandes d’états possibles (bande interdite ou Gap), on aura un matériau de type métallique conducteur (bande de conduction partiellement occupée), un semi-conducteur

(bande de conduction vide avec Gap faible de quelques eV) ou un isolant (bande de conduction vide et large Gap de quelques dizaines d'eV).

En général, un matériau isolant est transparent pour un photon d'énergie inférieure à la largeur de la bande interdite ( $E_{gap}$ ). Néanmoins lorsque le matériau est soumis à une grande densité de photons (laser très intense), un électron de la bande de valence peut être excité jusqu'à la bande de conduction par l'absorption simultanée de plusieurs photons ou « Ionisation Multi Photonique » (MPI) [42]. On obtient alors un électron excité dans la bande de conduction associé au trou qu'il a laissé dans la bande de valence (paire électron-trou). La probabilité d'une telle transition « inter-bandes » par unité de temps est donnée par [41] :

$$W_K = \sigma_K \left( \frac{I(t)}{\hbar\omega} \right)^K \quad (1.1)$$

avec  $I(t)$  l'intensité du faisceau laser de pulsation  $\omega$ ,  $\hbar\omega$  l'énergie des photons,  $K$  le nombre de photons mis en jeu (tel que  $K \hbar\omega \geq E_{gap}$ ) et  $\sigma_K$  la section efficace généralisée d'absorption de  $K$  photons. Les semi-conducteurs, présentant une largeur de bande interdite plus réduite, sont parfois excitables avec un unique photon (c'est le cas du silicium en infra-rouge). Si le nombre de photons absorbés est suffisant, l'énergie acquise par l'électron peut excéder son potentiel d'ionisation. On parle alors de « photo-émission » des électrons [43]. Lorsque le processus d'irradiation est réalisé sous la forme de plusieurs impulsions successives, la dissipation de l'énergie des premières impulsions peut être incomplète et conduire à la formation de défauts dans l'arrangement périodique des ions. Ces défauts permettent l'existence d'états électroniques au sein de la bande interdite et réduisent le nombre  $K$  de photons nécessaire à la transition inter-bandes pour les impulsions suivantes. Ce phénomène est désigné par le terme « incubation » [42, 44–46]. Lors du processus d'ionisation multiphotonique, une densité d'énergie électromagnétique importante peut conduire à un nombre élevé d'électrons excités dans la bande de conduction dont certains peuvent acquérir une énergie suffisante pour ioniser par collisions d'autres électrons de la bande de valence. Ce mécanisme, nommé « ionisation collisionnelle » ou « avalanche électronique » [42, 47, 48], conduit à passer d'une configuration avec un électron en haut de la bande de valence et un autre en haut de la bande de conduction à deux électrons au bas de la bande de conduction. L'évolution de la densité d'électrons dans la bande de conduction  $n_e$  sous l'action de l'ionisation multiphotonique et de l'avalanche électronique peut s'écrire [49] :

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha I(t)n_e(t) + \sum_K \sigma_K \left( \frac{I(t)}{\hbar\omega} \right)^K n_s \quad (1.2)$$

Le premier terme correspond à la contribution de l'ionisation collisionnelle avec  $\alpha$  le coefficient d'avalanche tandis que le second terme traduit l'effet de l'ionisation photonique et  $n_s$  la densité atomique du matériau à l'état solide. Un matériau isolant n'est donc transparent pour un



faisceau laser que tant que la densité d'électrons excités dans la bande de conduction n'est pas trop importante. Pour  $n_e \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , des effets de focalisation et de défocalisation dus au « plasma » d'électrons de la bande de conduction (ou électrons libres) conduisent à la filamentation du faisceau [39, 42]. Lorsque l'excitation induite porte la densité  $n_e$  aux environs de  $10^{21}$  électrons/cm<sup>-3</sup>, le matériau devient fortement absorbant pour le faisceau laser et adopte un comportement de type métallique. On parle de « coupure optique ».

Pour les matériaux absorbants comme les métaux et les diélectriques fortement ionisés, les électrons libres sont susceptibles d'acquérir de l'énergie par absorption du rayonnement laser. Mais la conservation du moment cinétique impose la présence d'un partenaire de collision qui sera ici l'oscillation acoustique des éléments du réseau ou phonon. En effet, l'électron est considéré comme échangeant un nombre arbitraire de photons avec le champ, mais en l'absence de potentiel extérieur ces échanges sont virtuels, l'impulsion de l'électron ne change pas et il n'y a donc pas d'absorption de l'énergie électromagnétique. On parle d'habillage de l'électron par le champ [50]. Lors d'une collision, l'électron peut émettre (Bremsstrahlung) ou absorber (Bremsstrahlung inverse) un nombre entier de photons. Ce dernier processus est le vecteur principal de l'interaction entre la lumière incidente et le solide absorbant et il conduit à l'absorption de l'énergie électromagnétique qui suit la loi de Beer-Lambert [39, 51] :

$$I_{abs} = I \exp(n_e \sigma_{BI} \cdot z) \text{ pour } z < 0 \quad (1.3)$$

où  $I_{abs}$  est l'intensité absorbée en fonction de la profondeur,  $I$  l'intensité du faisceau laser incident,  $\sigma_{BI}$  la section efficace pour le Bremsstrahlung inverse et  $z$  la distance à la surface de la cible suivant la direction normale comme illustré dans la figure 1.1.

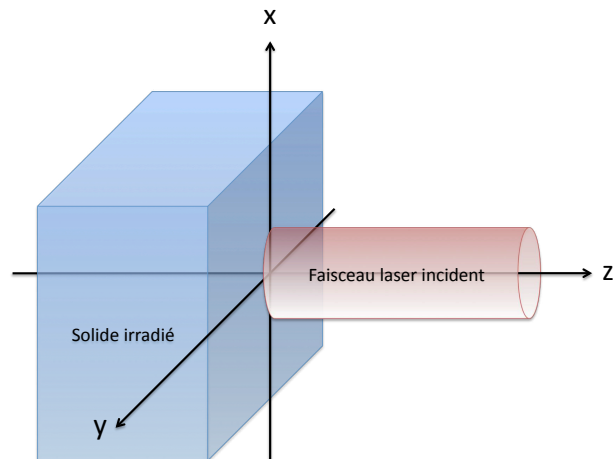


FIGURE 1.1 – Repère géométrique associé à la cible irradiée (l'origine est choisie au centre de la zone irradiée).

La description des mécanismes d'absorption pertinents pour notre étude est nécessairement éclatée et chaque processus est décrit de façon isolée. Pourtant, chaque modalité du dépôt d'énergie se produit parallèlement aux autres et il convient d'évaluer la contribution de chacune dans le phénomène global d'absorption. En fonction des conditions d'irradiations (fluence laser  $F$ , durée d'impulsion  $\tau$ ) et des propriétés du solide, un ou des mécanismes peuvent être dominants et conditionner la relaxation de l'énergie absorbée induisant différents mécanismes de modification ou d'ablation du matériau.

## 1.2 Découplage des électrons et du réseau

La compréhension des différents mécanismes conduisant à l'ablation nécessite la comparaison des échelles de temps associées à chaque processus. La thermalisation de l'énergie laser est provoquée par les collisions entre les électrons et les ions du réseau. Le temps caractéristique associé à l'établissement de l'équilibre thermique entre les électrons et le réseau est le temps de couplage électron-phonon  $\tau_E$  qui dépend du matériau irradié et de la fluence laser. Dans la majorité des cas nous concernant, le dépôt de l'énergie laser (durée d'impulsion  $\tau$ ) est plus rapide que la thermalisation de l'énergie ( $\tau < \tau_E$ ) induisant un déséquilibre extrême entre le système électronique et les ions du réseau. La description de la réponse du matériau à l'excitation du laser est couramment réalisée par la définition d'une température pour chaque sous-système ( $T_e$  pour les électrons et  $T_i$  pour le réseau) et l'utilisation d'un « Modèle à Deux Températures », initialement développé par Anisimov *et al.* en 1974 [52]. Cette démarche est valide dans la mesure où l'on considère le laser comme une source de chaleur pour le système électronique (pour certains matériaux comme les isolants à bande interdite très large, les processus d'absorption de l'énergie optique réclament un traitement plus approfondi intégrant en particulier les phénomènes non-thermiques que nous aborderont plus bas). Le modèle à deux températures conduit à écrire une équation de propagation de la chaleur pour chaque sous-système :

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} K_e(T_e, T_i) \frac{\partial}{\partial z} T_e - \gamma \cdot (T_e - T_i) + S(z, t) \\ C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} K_i(T_i) \frac{\partial}{\partial z} T_i + \gamma \cdot (T_e - T_i) \end{cases} \quad (1.4)$$

où  $C_e$  et  $C_i$  sont les capacités calorifiques volumiques électronique et ionique,  $K_e$  et  $K_i$  les conductivités thermiques électronique et ionique,  $\gamma$  le coefficient de couplage entre les électrons et les ions et enfin  $S(z, t)$  le terme source de la chaleur représentant l'énergie laser incidente. L'écriture de ces équations s'appuie sur deux hypothèses. D'une part, la largeur de la zone d'interaction entre le laser et le matériau doit être grande devant sa profondeur permettant d'écrire des équations mono-dimensionnelles ne dépendant que de la profondeur  $z$ . D'autre part, le chauffage direct des ions par le laser est négligeable devant le chauffage du système électronique

autorisant l'écriture de la seconde équation sans terme source. Dans le cas des impulsions ultra courtes, le déséquilibre entre les électrons et le réseau est important (l'exemple du cuivre est illustré sur la figure 1.2 extraite de [38]) et tend à se résorber lorsque la durée d'impulsion augmente [41]. L'état de déséquilibre entre les électrons et les ions est associé à des conséquences significatives du point de vue de la relaxation de l'énergie et de l'ablation. Par exemple, le dépôt effectif d'énergie se réalise sur une profondeur différente de la longueur de pénétration optique habituelle et on doit prendre en compte la conduction thermique des électrons (en particulier des électrons balistiques [53, 54]). D'autre part, aucune éjection de matière ne se produit pendant la durée de l'impulsion (en régime ultra bref) et l'écrantage plasma ne se produit pas. De même, si le dépôt d'énergie est assez rapide, le matériau ne subit pas d'expansion pendant le chauffage (mécanisme de chauffage isochorique ou à densité constante). La pression devient alors très importante au niveau de la surface et l'on observe la génération d'ondes de choc ainsi que l'expansion adiabatique du matériau lorsque l'irradiation est réalisée sous vide [55, 56]. De plus, la thermalisation rapide de l'énergie ( $\sim 10^{-12} - 10^{-11}$  s) peut induire des taux de chauffage importants par rapport aux vitesses des changements de phase à l'équilibre. De façon générale, lorsque le dépôt d'énergie est rapide devant la capacité de dissipation du matériau, le confinement énergétique conduit la matière dans des états hors-équilibre ouvrant de nouveaux canaux pour la relaxation et l'ablation.

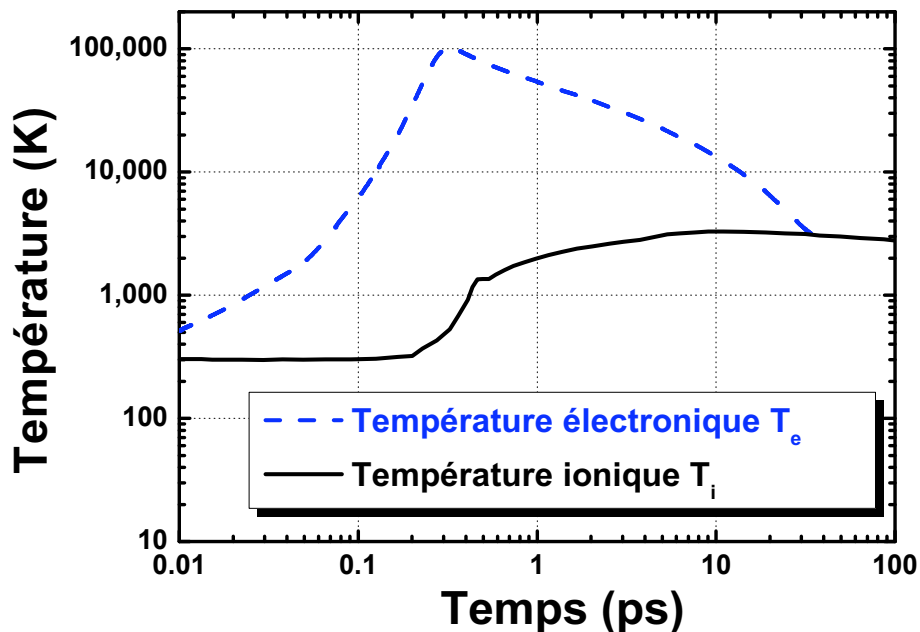


FIGURE 1.2 – Graphique extrait de [38] illustrant la simulation de l'évolution des températures électronique  $T_e$  et ionique  $T_i$  induites par une impulsion ultra-courte ( $\tau \sim 150$  fs) sur une cible de cuivre.

### 1.3 Mécanismes « non-thermiques »

Certains phénomènes de modification d'un matériau irradié par des impulsions laser ultra-courtes peuvent se produire avant la thermalisation de l'énergie ( $\tau_E$ ). Sur cette échelle de temps, il n'est pas possible de définir une température  $T$  pour l'ensemble du matériau et les processus qui s'y tiennent sont qualifiés de « non-thermiques ». Parmi ceux-ci, on peut citer la fusion ultra-rapide des semiconducteurs [57–59] dont les électrons de la bande de valence (états liants) sont massivement excités (10% ou plus) vers la bande de conduction (états anti-liants) induisant une désorganisation du réseau sur l'échelle de temps subpicoseconde. Les électrons excités peuvent aussi se relaxer très rapidement ( $\leq 1$  ps) en se liant par attraction coulombienne à des trous de la bande de valence pour former des « excitons » [42]. Ces paires d'électrons-trous liés peuvent ensuite être piégés (localisés) et conduire à la formation de défauts transitoires ou permanents au sein du diélectrique.

Le phénomène non-thermique le plus communément admis en régime femtoseconde est « l'explosion coulombienne » [60, 61]. En effet, l'ablation des matériaux transparents présente deux aspects qui doivent être distingués selon qu'on se place à faible ou à forte fluence laser [62]. A forte fluence laser, le diélectrique adopte un comportement absorbant et l'ablation suit un régime thermique. Néanmoins, lorsque la fluence laser est inférieure au seuil de la coupure optique, le processus d'ablation électrostatique d'explosion coulombienne s'établit. Des observations par spectrométrie de masse à temps de vol (MS-TOF) des produits de l'ablation à faible fluence laser montrent que la distribution de vitesse des espèces dépend de leur état de charge plutôt que de leur masse prouvant le caractère électrostatique du mécanisme [60, 61]. L'éjection ultra-rapide des ions est une conséquence de la photo-émission massive d'électrons conduisant à une rupture de la neutralité à la surface du matériau. Pour les diélectriques, la mobilité des électrons est trop faible pour permettre un écrantage efficace du déséquilibre électrostatique [63] et les champs coulombiens de répulsion entre les ions du réseau peuvent excéder leur énergie de liaison. Ceci entraîne l'éjection explosive des ions sur une échelle de temps de 100 fs à 1 ps afin de rétablir la neutralité. Ce phénomène génère l'émission de plusieurs couches atomiques d'ions hautement énergétique (100 eV pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Notons que pour l'ensemble des matériaux, la photo-émission des électrons induit un champ électrique susceptible d'accélérer les espèces chargées du plasma. On parle alors de « diffusion ambipolaire » [64, 65].

Sur des échelles de temps plus longues ( $> 1$  ps) (et avec une fluence laser suffisante pour les diélectriques), l'éjection de matière prend la forme d'une distribution de particules plus lentes portant des signes de mécanismes thermiques.

## 1.4 Phénomènes de relaxation après thermalisation de l'énergie

De façon générale, l'ablation d'un solide sous vide induite par une irradiation en régime ultrabref conduit à la formation d'un panache de matière ablatée présentant une distribution multi-modale [66–70]. La figure 1.3 (tirée de [68]) illustre ce comportement très général de la matière ablatée par des impulsions laser femtosecondes. On constate la formation d'une première composante de matière éjectée très rapidement que l'on associe aux couches supérieures du matériau directement décomposées en gaz. Une seconde composante, qui apparaît plus tardivement et provient de couches plus profondes de la matière, est composée d'agrégats de matière de différentes tailles (diamètres distribués sur une échelle allant du nanomètre jusqu'au micron). Une troisième composante formée d'escarbilles solides et de larges gouttes liquides est ensuite observée [69, 70]. Ce comportement multi-modal du panache d'ablation indique une multiplicité des mécanismes mis en jeu. Les discussions au sein de la communauté scientifique sont, encore à l'heure actuelle, très vives concernant les modalités de chaque processus impliqué dans l'ablation en régime femtoseconde. Néanmoins de grandes lignes consensuelles, que nous allons présenter brièvement dans la suite, se dégagent peu à peu.

La majeure partie de l'éjection de matière se produit après la relaxation de l'énergie laser à travers les collisions électrons-ions. L'échelle de temps d'un processus impliqué  $\tau_M$  est donc alors au moins aussi grande que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique entre les électrons et les ions ou temps de couplage électron-ion ( $\tau_M \geq \tau_E$ ). Les phénomènes d'ablation sont donc descriptibles dans le cadre de la thermodynamique et dépendent des conditions de température, de pression et de densité dans lesquelles le matériau irradié est conduit lors de la relaxation de l'énergie électromagnétique absorbée. Dans le cas d'une impulsion laser longue ( $\tau \gg \tau_E$ ), l'équilibre entre les ions et les porteurs est atteint pendant le chauffage ( $T_e \approx T$ ). On obtient alors des processus thermiques lents associés à des transitions de phases à l'équilibre,

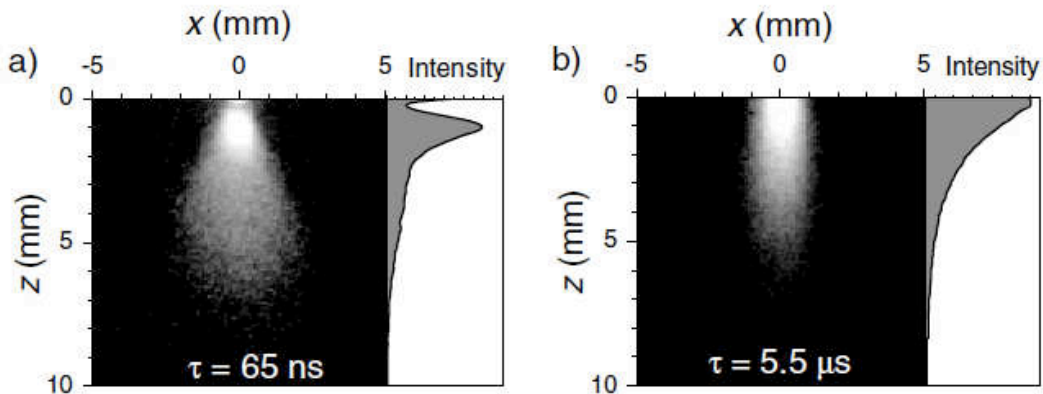


FIGURE 1.3 – Photographie du plasma d'ablation d'une cible de nickel induit par des impulsions femtosecondes de fluence laser  $0.8 \text{ J/cm}^2$  pour deux délais (65 ns à gauche et  $5.5 \text{ } \mu\text{s}$  à droite) issue de [68].

comme par exemple la fusion hétérogène et la vaporisation [56], présentant des frontières mobiles (respectivement solide-liquide et liquide-vapeur). L'évolution du matériau dans les diagrammes thermodynamiques  $(P,T)$ ,  $(\rho, T)$  ou  $(\rho, P)$  se produit le long des lignes de coexistences des phases à l'équilibre : par exemple, sur la figure 1.4 (extraite de [71]), le trajet  $D \rightarrow W$  représente le chauffage d'un liquide en équilibre avec sa vapeur. Ces lignes indiquent la limite d'équilibre stable pour chaque phase homogène, et donc, tant que l'état thermodynamique n'atteint pas ces limites, toute perturbation sera amortie et ne conduira pas à une transition de phases. En effet, la réponse de l'entropie  $\Delta S$  à une perturbation peut se développer comme :

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \frac{1}{4!} \delta^4 S + \dots \quad (1.5)$$

avec  $\delta^i S$  la réponse de degré  $i$  à la perturbation. Un équilibre stable correspond à une réponse  $\Delta S < 0$  et  $\delta S = 0$  avec tous les termes non-linéaires du développement négatif. Le cas de l'ablation est fortement dépendant des modalités de transitions entre liquide et vapeur et on nomme la limite de coexistence entre ces deux phases la « ligne binodale » (ligne continue sur le diagramme de la figure 1.4). Lorsque l'état du système est sur une ligne de coexistence (par exemple solide - liquide ou liquide - gaz), les phases sont en équilibre, c'est à dire que leurs potentiels thermodynamiques (énergie libre ou enthalpie libre) sont égaux. Un liquide ou un gaz

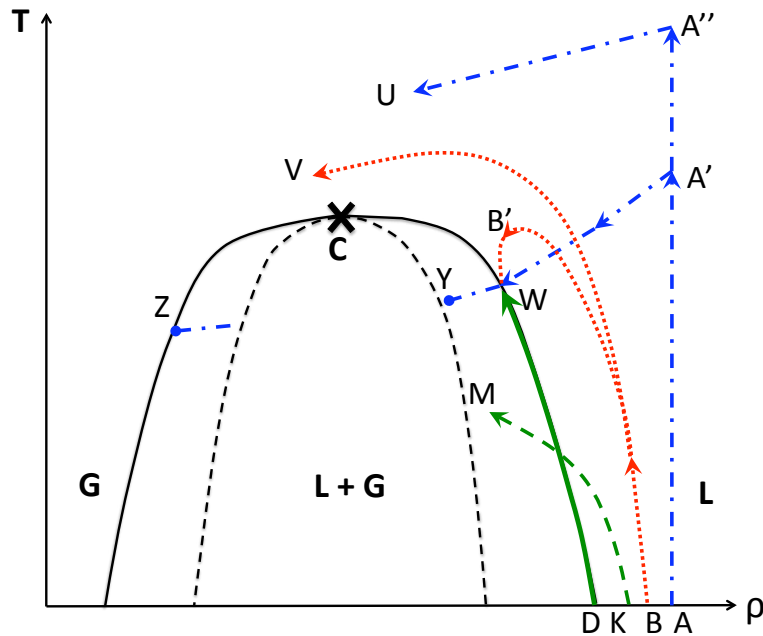


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase typique extrait de [71] avec en noir, la ligne binodale en traits pleins et la ligne spinodale en traits pointillés. Le point critique C est marqué par une croix. Les flèches représentent différentes trajectoires thermodynamiques de la matière.

en phase homogène peut néanmoins exister au delà de la limite binodale (zone L + G). Dans ce cas, l'équilibre n'est plus complètement stable, on le qualifie plutôt de « métastable ». On a toujours  $\delta S = 0$  mais certains termes d'ordres 2 ou plus peuvent être positifs. Cela implique que sous certaines conditions, l'équilibre peut être brisé par une perturbation et le changement de phase peut s'opérer. Ces états métastables sont atteints lorsque le système reste homogène hors des conditions d'équilibre stable. L'homogénéité est maintenue car la matière est confrontée à une barrière de potentiel, la phase métastable correspond alors à un minimum local pour ses potentiels thermodynamiques. Parmi ces états métastables, on peut par exemple citer :

- un cristal parfaitement ordonné avec une température supérieure à la température de fusion d'équilibre sera appelé un solide surchauffé.
- un liquide homogène en dessous de la ligne binodale sera un liquide surchauffé (point M sur la figure 1.4).
- une structure liquide désordonnée avec une température inférieure à la température de fusion sera nommée liquide surfondu.

Une phase métastable ne survit que tant que la réponse du second degré à une perturbation est négative ( $\delta^2 S < 0$ ). Lorsque ce terme devient positif, l'équilibre est qualifié d'instable et toute perturbation entraîne la transition de phase. La limite de métastabilité est donc donnée par  $\delta^2 S = 0$ . Les points des diagrammes de phase vérifiant cette condition forment la « ligne spinodale » indiquant la limite de stabilité d'une phase homogène quelles que soient les conditions. La barrière de potentiel permettant la métastabilité s'annule sur cette ligne. Enfin, il existe un point du diagramme de phase au-delà duquel les densités du liquide et du gaz sont égales. On l'appelle le point critique  $C = (P_C, T_C, \rho_C)$ . Au voisinage de ce point, les fluctuations de densité voient leur portée augmenter dramatiquement (la longueur de corrélation tend vers l'infini quand la température tend vers la température critique). Le confinement temporel du dépôt de l'énergie électromagnétique entraîne la matière dans ce type d'états thermodynamiques « hors-équilibres ».

Historiquement, le premier mécanisme d'ablation laser mettant en jeu des états métastables fût proposé par Miotello et Kelly en 1995 [72, 73] pour expliquer le comportement de la matière éjectée sous l'action d'impulsions nanosecondes. Cette échelle de temps est longue devant la thermalisation de l'énergie et devant la mise en mouvement collective des atomes, mais elle est courte devant le temps de diffusion de la chaleur nécessaire pour atteindre l'équilibre entre le liquide et sa vapeur. Le matériau entre donc en expansion pendant la durée de l'impulsion laser et il est projeté dans un état de surchauffage (au delà de la limite binodale, trajet K  $\rightarrow$  M sur la figure 1.4). L'explosion de phase ou ébullition explosive se produit quand le dépôt d'énergie permet d'obtenir une température à la surface et à son voisinage qui approche la température critique  $T_C$  ( $T \sim 0.9T_C$ ). Ceci entraîne une nucléation homogène de bulles de gaz au sein de la couche liquide surchauffée et le matériau subit une transition rapide d'un liquide surchauffé vers une mixture de vapeur et de gouttes liquides. Ce comportement fait partie des anomalies qui apparaissent au voisinage de la température critique avec en l'occurrence une force de ten-

sion du liquide qui chute à 0 et l'apparition de fluctuation de densité (ou de pression). Bien que l'explosion de phase soit un mécanisme violent, elle est parfois utilisée pour des applications subtiles comme le nettoyage en utilisant un film mince d'eau dans lequel on déclenche le phénomène (« Steam Laser Cleaning ») [74, 75] ou comme l'ablation de tissus vivants par explosion de phase de l'eau qui les constitue [76]. Les observations des produits de l'ablation en régime femtoseconde [58] sont en partie en accord avec ce type de mécanisme mais la modalité d'établissement du phénomène semble différente à cause du découplage électrons ions propre au régime ultrabref qui permet un chauffage à volume constant (c'est à dire que la matière ne subit pas d'expansion pendant le chauffage).

### 1.4.1 Nucléation homogène en régime ultracourt

Contrairement au mécanisme d'explosion de phase pour des impulsions longues (de l'ordre de la nanoseconde), le chauffage du matériau induit par une irradiation en régime femtoseconde se produit à volume (ou densité constante) conduisant les électrons du matériau dans un état hautement pressurisé (plusieurs GPa) et très chaud (plusieurs milliers de K) à une densité voisine de la densité du solide (loin de la ligne de coexistence liquide vapeur, trajets  $A \rightarrow A'$  et  $A \rightarrow A''$  sur la figure 1.4). L'expansion débute plus tardivement et on peut prendre l'état du matériau à la fin du chauffage comme condition initiale pour l'expansion qui est adiabatique et isentropique dans le vide [56]. Ce comportement de la matière ablatée correspond aux trajets  $A' \rightarrow Y$  et  $A'' \rightarrow U$  de la figure 1.4. Expérimentalement, on constate différentes formes d'expansion du matériau ablaté [58, 68, 77] qui dépendent de la dose d'énergie reçue, c'est à dire de la température atteinte pendant le chauffage. Pour les fluences laser proches du seuil d'ablation, la majorité de la matière ablatée est sous la forme d'une mixture de gouttes liquides et de gaz. Avec des fluences laser plus importantes, le nombre et la taille des gouttes diminuent et la matière éjectée se trouve principalement sous forme gazeuse. Notons ici que ces études ne prennent pas en compte la taille de la zone d'irradiation qui semble être un paramètre important quant à la nature de la matière éjectée. L'augmentation de la surface du spot laser (à fluence laser constante) favorise l'expulsion de nanoparticules ou de clusters par rapport à l'éjection de particules micrométriques de liquide ou de solide [69]. De plus, lorsque l'énergie est faible devant le seuil d'ablation, seules les couches les plus superficielles du matériau sont éjectées par vaporisation. Si on considère un matériau épais (par exemple plusieurs microns) irradié par des impulsions de fluence laser supérieure au seuil d'ablation, on trouve plusieurs types de produits d'ablation distincts pour une unique irradiation (voir la figure 1.3) car l'énergie déposée décroît avec la profondeur dans le solide et chaque couche expérimente alors une fluence laser différente. Les simulations de dynamique moléculaire de Perez et Lewis publiés en 2002 et 2003 [51, 78] rendent compte de cette diversité de comportement (figure 1.5 partie a). Nous nous intéresserons aux zones III et IV de cette figure dans le paragraphe suivant. La zone II est caractéristique



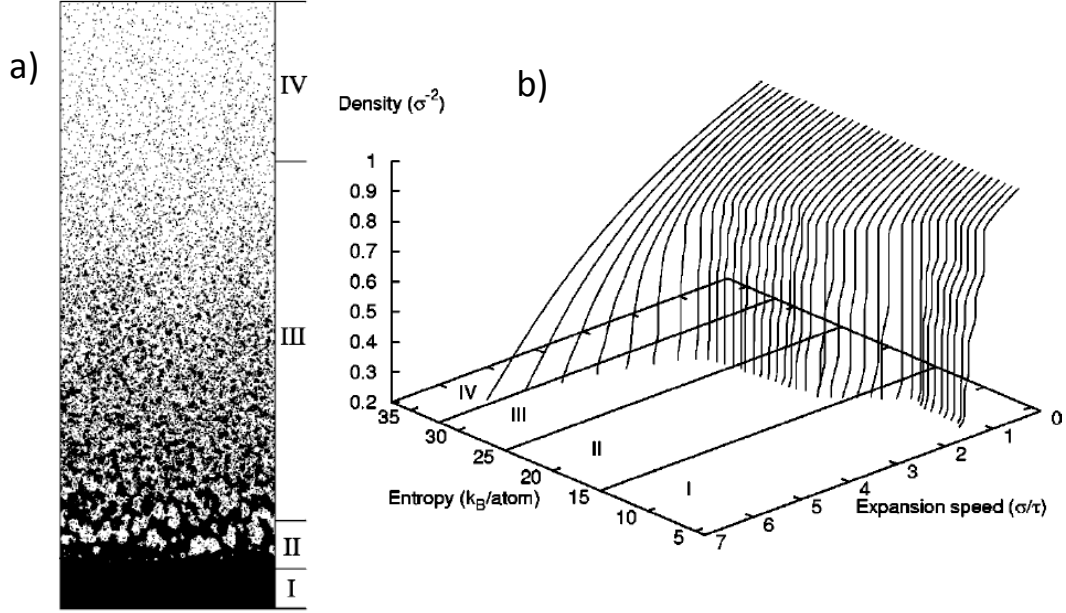


FIGURE 1.5 – (a) Résultat de la simulation de dynamique moléculaire de Perez et Lewis (extraite de [51]) avec la matière non-ablatée en I et les différents produits de l’ablation lorsque l’on s’éloigne de la surface (II, III puis IV). (b) Tracé de la vitesse d’expansion de la matière en fonction de l’entropie et de la densité (extrait de [78]).

d’une ablation provoquée par la nucléation homogène de noyaux critiques de gaz au sein de la phase liquide.

La nucléation est un mécanisme très répandu permettant d’expliquer une grande partie des transitions de phases. D’après Papon et al. [79], il consiste en « la formation de microstructures que sont les *noyaux* ou les *germes* de la phase nouvelle qui apparaît au sein de la phase en transformation ». Dans une phase homogène stable, des noyaux se forment constamment mais ils ne survivent pas. Lorsque l’on atteint et dépasse la limite de stabilité (ligne binodale dans le cas de la transition liquide gaz), la formation d’un noyau peut alors être favorable du point de vue thermodynamique s’il dépasse une taille critique, c’est à dire conduire à une variation de l’énergie libre (ou de l’enthalpie libre) négative. La variation d’enthalpie libre associée à la formation d’un noyau sphérique peut s’écrire [79] :

$$\Delta G_n = \frac{4\pi}{3} R^3 \Delta g_V + 4\pi R^2 \gamma \quad (1.6)$$

avec  $R$  le rayon du noyau,  $\Delta g_V$  l’enthalpie libre de formation de la nouvelle phase par unité de volume et  $\gamma$  la tension superficielle. Il est question dans cette expression de la nucléation homogène d’un noyau totalement entouré par la phase initiale, c’est pourquoi le deuxième terme représentant l’énergie de surface du noyau est exprimé à partir de la surface d’une sphère. On

parle de nucléation hétérogène lorsque la formation du noyau se fait au contact d'un élément différent de la phase initiale. Ceci se produit dans les situations moins extrêmes que le chauffage d'une cible en régime femtoseconde. En effet, la présence d'impuretés dans la phase initiale (comme aussi une interface avec le vide ou un front de transition) permet de limiter l'interface entre les deux phases et offre des configurations possibles qui réduisent l'enthalpie libre. Cette modalité de transition est largement favorisée devant la nucléation homogène lorsque le chauffage et la transition se produisent sur la limite de coexistence entre les deux phases.

Néanmoins, les impulsions ultracourtes induisent un chauffage et une expansion très rapides. La chute de la densité du liquide en expansion est plus rapide que la vitesse de transition de phase par nucléation hétérogène. Le liquide entre donc dans la zone de métastabilité et le changement de phase se fait par nucléation homogène (trajet  $A' \rightarrow Y \rightarrow Z$  sur la figure 1.4). Dans la zone métastable, la phase gazeuse correspond à une enthalpie libre (ou une énergie libre) inférieure à celle de la phase liquide. Le terme  $\Delta g_V$  devient alors négatif et croît en valeur absolue si l'on continue à s'éloigner de la limite de coexistence. Lorsque  $\Delta g_V$  est négatif, il existe toujours un rayon critique  $R_C$  à partir duquel  $\Delta G_n$  est aussi négatif et le noyau est stable. Au sein de la phase homogène métastable, le processus de nucléation homogène conduit à la formation de noyaux de taille critique  $R_C$  avec un taux de nucléation [79] :

$$J \sim \exp\left(\frac{-\Delta G_n(R_C)}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

Si l'état de la phase homogène est très éloigné de la limite de stabilité et que la température est importante, la vitesse de nucléation devient très grande et le matériau subit une transition violente d'une phase homogène liquide métastable vers une mixture (en équilibre) de gouttes de liquides et de vapeur. C'est le processus d'explosion de phase. Contrairement au mécanisme d'explosion de phase de Miotello et Kelly (cité au paragraphe précédent) pour lequel le liquide entre dans la zone métastable dans un état surchauffé (trajet  $K \rightarrow M$ ), on pourrait dire qu'ici, le liquide est homogène dans la zone métastable dans un état « sur-dilué ». Ces deux termes sont équivalents du point de vue de l'état atteint, mais sont significatifs de l'histoire qu'a subie le matériau avant d'y parvenir. Le mécanisme de transition est le même (même zone thermodynamique atteinte) mais la vitesse de son établissement semble, quant à elle, sensible à cette histoire. La nucléation homogène induite par l'expansion rapide du régime femtoseconde prend effet plus rapidement ( $10^{-12} - 10^{-11}$  s [56]) que la nucléation provoquée par des impulsions plus longues induisant un surchauffage ( $10^{-9} - 10^{-7}$  s [72, 80]). Le processus de nucléation homogène conduit donc la matière excitée par les impulsions ultra-courtes à évoluer vers un état hétérogène de liquide et de gaz. Au sein de cette phase la vitesse du son chute brusquement affectant la propagation des ondes de pression et en particulier des ondes de raréfaction. La suite de l'expansion de la mixture est fortement conditionnée par ce comportement particulier des ondes de raréfaction. On obtient une phase hétérogène (de faible densité moyenne) en

expansion confinée entre le matériau non-ablaté et une couche de densité proche de celle du liquide en avant du panache de matière ablatée (plateaux de la figure 1.5 (b) indiquant une vitesse d'expansion constante quelle que soit la densité pour la matière ablatée dans la région II et pour le matériau non éjecté dans la région I). Ce comportement est confirmé par des simulations hydrodynamiques [81–83] et de dynamiques moléculaires [51, 56, 78, 84] ainsi que par des expériences d'observations du matériau résolues en temps [58, 77].

Lorsque la quantité d'énergie déposée dans le matériau augmente, le processus de nucléation homogène reste dominant tant que l'état du matériau n'approche pas la ligne spinodale. Le cas limite pour lequel le trajet thermodynamique passe au proche voisinage du point critique est plutôt décrit par le processus de décomposition spinodale [55, 79]. On ne parle alors plus de nucléation de bulles de gaz par diffusion (le rayon critique tend vers 0 et il n'y a pas de création d'interface). Comme on l'a vu précédemment, toute perturbation locale est amplifiée et conduit à la perte de cohésion du matériau. Pour les couches superficielles de la matière (ou lorsque la fluence laser est très importante), le trajet thermodynamique de l'expansion passe au-dessus du point critique et l'on ne peut plus décrire le processus d'ablation par la nucléation homogène d'une phase gazeuse au sein d'un liquide métastable.

#### 1.4.2 Mécanismes au-delà du point critique

Lors d'une irradiation en régime femtoseconde et flux intermédiaire pour des fluences laser significativement supérieures au seuil d'ablation, le solide subit le même type de chauffage isochorique rapide que celui décrit dans le paragraphe précédent. L'énergie électromagnétique absorbée est supérieure à l'énergie de cohésion du matériau mais l'énergie en excès (qui est convertie en énergie cinétique d'expansion) est plus importante. La température et la pression engendrées en fin de chauffage sont plus élevées que dans le cas du paragraphe précédent et impliquent un trajet thermodynamique de la matière en expansion passant au dessus du point critique. Dans ce cas, le fluide sur-critique produit par le chauffage (trajet  $A \rightarrow A''$  sur la figure 1.4) [77] ne pénètre pas dans la zone métastable de coexistence liquide vapeur mais subit une expansion qualifiée de sur-critique (trajet  $A'' \rightarrow U$ ) [78]. La vitesse du son ne subit alors aucune chute abrupte et la vitesse d'expansion augmente rapidement avec la dose d'énergie reçue (zone III et IV de la figure 1.5). Les ondes de raréfaction associées à la nucléation homogène lors de l'explosion de phase n'apparaissent pas. La matière ablatée par ce processus conduit à la composante rapide du plasma (figure 1.3 à gauche) formée d'atomes et éventuellement de petits agrégats [68, 85]. L'état d'agrégation des éléments de cette composante rapide du panache d'ablation dépend de la quantité d'énergie cinétique excédant l'énergie de cohésion du solide.

Si l'énergie cinétique est suffisante pour maintenir le panache sous forme gazeuse, la zone de solide associée est ablatée sous forme atomisée et éventuellement ionisée [51, 54, 86]. L'expansion est alors très rapide et adopte le comportement typique d'un gaz [78] comme le montre la figure 1.5 dans la zone IV. L'ablation correspond alors à une transition directe de l'état solide vers

l'état de plasma [56,68,77]. Longtemps après le début de l'expansion, le plasma peut éventuellement se recondenser et former des clusters (en recoupant la ligne binodale à très faible densité) mais ce phénomène ne peut expliquer l'ensemble des observations liées aux agrégats et aux nanoparticules produits lors de l'ablation en régime femtoseconde [83]. Lorsque l'énergie cinétique est moins importante, le fluide sur-critique peut atteindre la ligne binodale et conduire à la production de nanoparticules par nucléation de bulles de liquide au sein du fluide aux interfaces avec le vide par nucléation hétérogène ou dans la zone métastable [83]. On parle aussi de « fragmentation triviale » [71,87]. Pour ces énergies d'expansion intermédiaires (entre la transition directe solide plasma et l'explosion de phase), le fluide sur-critique peut aussi se décomposer dans la zone sur-critique sans approcher des lignes de transitions. Ce mécanisme est nommé « fragmentation photomécanique » [51,78,82]. La cible se désintègre en clusters sous l'effet du stress mécanique imposé par l'expansion très rapide du matériau. La relaxation du stress induit une expansion à grande vitesse qui varie fortement avec la profondeur. Le taux de contrainte ainsi généré n'est pas uniforme. Le fluide en expansion stocke une quantité croissante d'énergie mécanique qui conduit à la création de surfaces internes afin de relaxer le stress. Lorsqu'une quantité critique de surface est créée, le fluide se fragmente en clusters et en gaz provoquant l'ablation [51,78]. Ce mécanisme correspond à la transition entre le régime d'ablation par explosion de phase et l'atomisation complète de la zone irradiée (voir la zone III sur la figure 1.5). La composante partiellement ou totalement atomisée (et en partie ionisée) du panache d'ablation est associée aux raies d'émissions spectroscopiques caractéristiques de l'état et des constituants du plasma.

## 1.5 Le panache d'ablation

Cette présentation des éléments bibliographiques sur le panache d'ablation en régime femtoseconde s'effectue en deux temps. Au cours du premier paragraphe, nous nous focaliserons sur l'état de plasma induit par ablation laser et sur les concepts employés pour le décrire. Le paragraphe suivant abordera les données bibliographiques concernant le panache d'ablation induit par des impulsions laser femtosecondes dans sa globalité.

### 1.5.1 Généralités sur l'état de plasma

Nous avons vu que l'éjection de la matière suite à une irradiation en régime femtoseconde se produisait longtemps après la fin du dépôt énergétique. Il n'est donc pas nécessaire de considérer l'interaction entre le faisceau laser incident et le panache d'ablation (contrairement au cas d'une ablation par laser nanoseconde). La matière est portée dans des états de haute température sur une échelle de temps brève devant les processus d'éjection et d'expansion. Du point de vue de la fraction de la matière ablatée qui est éjectée sous forme gazeuse, on peut diviser l'ablation en deux étapes [88]. On a tout d'abord l'évaporation du matériau et la formation du plasma.

La deuxième étape correspond à l'expansion du gaz ablaté. On peut donc dire que, dans un premier temps, l'énergie laser incidente est convertie en énergie interne du matériau irradié et du nuage de vapeur, puis qu'elle est partiellement transformée en énergie cinétique d'expansion. La description du comportement du plasma peut se faire en terme de densité dans l'espace des phases des particules qui le composent. Le nombre moyen de particules dans un volume  $d^3r$  autour d'une position  $\vec{r}$  et dans un intervalle  $d^3v$  autour d'une vitesse  $\vec{v}$  à l'instant  $t$  est donnée par  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)d^3rd^3v$ . De façon générale, on suppose que la densité  $f$  dans l'espace des phases obéit à l'équation de Boltzmann [89] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \\ \int d^3v' \int d^2\Omega \sigma_c(g, \vec{\Omega}) g [f(\vec{r}, \vec{v}_1', t) f(\vec{r}, \vec{v}', t) - f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}, t)] \end{aligned} \quad (1.8)$$

avec  $g = |\vec{v} - \vec{v}_1|$  vitesse relative des particules avant la collision,  $\sigma_c(g, \vec{\Omega})d^2\Omega$  la section efficace de collision pour deux particules de vitesse relative  $g$  contenues dans un intervalle d'angle solide  $d^2\Omega$  autour de  $\vec{\Omega}$  (dans le système du centre de masse).  $\vec{v}'$  et  $\vec{v}_1'$  sont les vitesses des particules après la collision. Le second membre de cette équation exprime la contribution des collisions entre les particules à l'évolution de l'espace des phases. L'étude concrète du plasma passe souvent par l'étude des distributions des vitesses  $f(v_x, v_y, v_z)$  en fonction de la localisation dans le plasma et du temps. Ces distributions s'appuient sur les moments de la densité dans l'espace des phases :

$$\text{vitesse du centre de masse : } u(\vec{r}, t) = \frac{1}{n} \int d^3v v_z f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (1.9)$$

$$\text{variance de } v_{\perp} : T_z(\vec{r}, t) = \frac{m}{nk} \int d^3v (v_z - u)^2 f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (1.10)$$

$$\text{variance de } v_{//} : T_{xy}(\vec{r}, t) = \frac{m}{2nk} \int d^3v (v_x^2 + v_y^2) f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (1.11)$$

avec  $v_{\perp} = v_z$  la vitesse longitudinale (perpendiculaire à la surface) et  $v_{//} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$  la vitesse radiale (parallèle à la surface). On nomme les variances des distributions de vitesse parallèle et perpendiculaire à la surface de la cible « Températures cinétiques ». On peut considérer que lors de l'éjection, les éléments du plasma quittent la surface en équilibre thermique avec cette dernière. A la surface, la distribution des vitesses des particules peut alors se décrire comme une distribution maxwellienne (half range) limitée au demi-espace [89, 90] :

$$f(v_x, v_y, v_z) \propto \left( \frac{m}{k_B T_s} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T_s} \right) \quad (1.12)$$

avec  $v_z > 0$ ,  $-\infty < v_x, v_y < +\infty$  et  $T_s$  la température de la surface. Cette distribution est fortement hors-équilibre et traduit l'émission des particules hors de la surface. L'évolution ultérieure du plasma dépend alors fortement du nombre de particules émises, c'est à dire de l'importance de la fréquence de collision (second membre de l'équation de Boltzmann 1.8). En général, bien que le centre de masse s'éloigne de la surface, une fraction des particules est rétro-diffusée ( $-\infty < v_z < +\infty$ ) imposant l'emploi de distributions maxwelliennes étendues à tout l'espace. Si le nombre de collisions est grand, la plasma se thermalise. On définit alors la zone de Knudsen sur laquelle la distribution des vitesses s'équilibre, évoluant de la distribution hors équilibre limitée au demi-espace (équation 1.12) à la distribution de Maxwell étendue à tout l'espace (full range) en équilibre thermique (pour laquelle les températures cinétiques s'égalent et coïncident avec la température thermodynamique  $T = T_z = T_{xy}$ ) et shiftée pour traduire le mouvement du centre de masse :

$$f(v_x, v_y, v_z) \propto \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m((v_z - u)^2 + v_x^2 + v_y^2)}{2k_B T}\right) \quad (1.13)$$

avec  $-\infty < v_x, v_y, v_z < +\infty$  et  $T$  la température du plasma. D'autre part, si le nombre de collisions est insuffisant pour assurer la thermalisation du plasma, les variances des vitesses perpendiculaire et parallèle à la surface ne sont pas égales ( $T_z \neq T_{xy}$ ) et l'on peut décrire le panache par une distribution maxwellienne elliptique (ou ellipsoïdale) shiftée et étendue à tout l'espace [91, 92] :

$$f(v_x, v_y, v_z) \propto \left(\frac{m}{k_B T_z}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m(v_z - u)^2}{2k_B T_z}\right) \left(\frac{m}{k_B T_{xy}}\right) \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2k_B T_{xy}}\right) \quad (1.14)$$

avec  $-\infty < v_x, v_y, v_z < +\infty$ . Enfin, si les collisions ne sont pas suffisantes pour entraîner la rétro-diffusion des particules, cette dernière distribution peut être limitée au demi-espace. Ces différentes descriptions permettent de caractériser le comportement macroscopique du panache d'ablation.

Du point de vue microscopique, l'impulsion laser conduit à la production d'un gaz à haute température qui est sujet à des phénomènes d'excitation. Dans la situation que nous considérons ici, les excitations se produisent principalement par collisions électroniques. Les électrons des atomes du gaz peuvent être portés dans des états d'énergie supérieurs à leur état fondamental (au repos) ou être émis lorsqu'ils absorbent une énergie dépassant le potentiel d'ionisation de l'élément considéré. La matière éjectée sous forme gazeuse est donc dans ces conditions un mélange d'atomes neutres, d'ions et d'électrons libres. De façon rigoureuse, c'est ce gaz partiellement ionisé qui porte le nom de plasma. On définit une température pour ces électrons libres  $T_{exc}$  qui dans le cadre de l'équilibre thermodynamique local est égale à la température

électronique [93]. De plus, si le couplage électron-ion est effectif (ce qui est le cas lorsque l'on considère un plasma induit par laser), cette température est aussi la température au sens thermodynamique  $T$ .

Les collisions électroniques peuvent induire différents types de transitions excitatrices au sein du plasma [94]. Lorsqu'un électron lié à un atome est porté dans un état lié de plus haute énergie, l'atome est alors excité et l'on parle de transition « lié - lié ». Si l'énergie transférée lors de la collision conduit l'électron lié à une énergie supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome celui est ionisé, l'électron est alors qualifié de libre et l'on parle de transition « lié - libre ». Enfin, un électron libre peut voir son énergie cinétique accrue lors d'une collision (transition « libre - libre »). Les collisions conduisent à un plasma fortement excité qui se relaxe par des phénomènes collisionnels ou des transitions radiatives. L'ensemble des désexcitations par transitions radiatives constitue l'émission optique du plasma qui peut être observée expérimentalement et en particulier analysée spectroscopiquement. L'émission de rayonnement se fait principalement à travers deux mécanismes :

- la désexcitation des atomes ou des ions excités qui produit une émission dans une zone spectrale limitée que l'on appelle raie atomique et dont la fréquence est donnée par l'écart énergétique entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron. L'étude de ces transitions, dites atomiques, renseignent sur la structure des niveaux énergétiques de l'élément émetteur et permet souvent d'en déterminer la nature.
- l'émission des électrons libres freinés lors d'une collision avec une autre particule nommée rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung qui produit une émission continue du point de vue spectral.

D'autre part, les atomes ionisés peuvent retourner à l'état neutre par la capture d'électrons libres. On peut avoir le phénomène de recombinaison radiative qui consiste en une collision entre un ion et un électron libre générant un photon et un atome dans l'état d'ionisation inférieur. La recombinaison peut aussi se produire lors d'une collision super-élastique à trois corps entre deux électrons et un ion. Le phénomène de recombinaison radiative contribue à l'émission optique du plasma.

Néanmoins, la lumière émise par les mécanismes décrits ci-dessus n'atteint pas nécessairement les limites du plasma car les photons peuvent être réabsorbés en induisant des transitions électroniques lié-lié, lié-libre ou libre-libre (Bremsstrahlung inverse). En particulier, au tout début de l'expansion du plasma, celui-ci est très dense et constitue un milieu optiquement épais pour l'émission des transitions atomiques qui est réabsorbée. A ce stade de l'évolution du plasma, la lumière observée hors du plasma consiste principalement en l'émission du continuum associée aux désexcitations libre-libre [88]. Environ 100 ns après l'interaction, le plasma devient transparent au rayonnement des transitions atomiques car la densité chute et on peut observer les raies d'émission associées.

Pour décrire l'évolution et le comportement du plasma, on suppose souvent que le système est en équilibre thermodynamique au moins local [95]. C'est à dire que localement, il y a mi-

cro réversibilité des différents processus (transitions d'absorptions compensées par transitions d'émissions, collisions inélastiques contrebalancées par collisions superélastiques) et que d'autre part, les éventuels gradients de température ou de densité ne sont pas trop importants. Dans ces conditions, la description du plasma est facilitée par l'emploi de la loi de Saha :

$$\frac{N_{r+1}n_e}{N_r} = 2 \frac{B_{r+1}(T)}{B_r(T)} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{-\chi_r}{k_B T}\right) \quad (1.15)$$

qui décrit le rapport entre les densités d'un élément  $N_r$  de potentiel d'ionisation  $\chi_r$  et de son correspondant dans l'état d'ionisation supérieur  $N_{r+1}$  en fonction de la densité électronique  $n_e$  et de la température  $T$ . On utilise aussi la loi de Boltzmann :

$$\frac{n_i}{N_r} = \frac{g_i}{B_r(T)} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (1.16)$$

qui prédit la fraction des atomes d'un élément excité dans un niveau d'énergie  $E_i$  et de multiplicité  $g_i$  en fonction de la température  $T$  et de la densité totale de cet élément  $N_r$ .  $B_r(T)$  est la fonction de partition de l'élément à la température  $T$ ,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $h$  la constante de Planck.

Enfin, pour conclure ce rapide tour d'horizon des phénomènes associés à l'état de plasma, nous notons que les descriptions de l'expansion du panache rappelées ci-dessus peuvent être affinées en tenant compte des interactions coulombiennes entre les particules chargées. En particulier, le mouvement des ions est fortement influencé par celui des électrons et peut présenter un comportement sensiblement différent de celui des atomes neutres. Ce phénomène, nommé « diffusion ambipolaire » et présenté dans le paragraphe 1.3, revêt une grande importance dans les situations, comme en régime femtoseconde ou nanoseconde, où une couche d'électrons est photo émise au moment de l'absorption de l'énergie laser [8, 9, 96].

### 1.5.2 Le panache d'ablation en régime femtoseconde

L'étude du panache d'ablation généré par des impulsions laser femtosecondes implique l'analyse de la matière éjectée sous différentes formes allant de l'état de plasma décrit abordé ci-dessus à l'état solide. L'investigation expérimentale de l'ablation met donc en jeu de nombreux dispositifs de caractérisation. Les méthodes les plus couramment employées sont l'analyse spectroscopique (Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS) [67, 97–99] et l'imagerie directe [70, 98, 100] de l'émission optique du panache d'ablation ainsi que la spectrométrie de masse à temps de vol (Time Of Flight Mass Spectrometry MS-TOF) [101–103]. De plus, l'émission du plasma peut



être induite par une deuxième irradiation laser du panache (Laser Induced Fluorescence) [104]. Les espèces ionisées du panache sont aussi étudiées par analyseur électrostatique et par sonde de Langmuir [9, 64]. En parallèle de ces techniques « in-situ », de nombreuses informations sur les espèces ablatées sont extraites des propriétés des couches déposées sur un substrat en collectant le panache d’ablation. Ces couches sont analysées par microscopies électronique à balayage et à force atomique (MEB et AFM), diffraction de rayons X (XRD), spectroscopie Raman ...

Les différentes études expérimentales menées sur le panache d’ablation laser en régime femtoseconde permettent d’identifier plusieurs comportements récurrents. De façon très générale, la matière ablatée par des impulsions laser femtoseconde présente une distribution de la vitesse des espèces éjectées multimodale [66, 68–70, 98, 99, 105–107]. Une première composante rapide composée de la partie atomisée et ionisée de la matière ablatée est suivie d’une deuxième composante plus lente formée par des agrégats d’atomes et des nanoparticules. Si la fluence laser est importante devant le seuil d’ablation, une troisième composante peut être observée. Elle est associée à l’émission de larges gouttes de liquides ou de fragments solides de matériau dont la formation est reliée à des phénomènes d’éjection hors de la couche liquide (« Hydrodynamic Sputtering ») [108, 109] et de fracture du solide (« Spallation ») [12]. Les études citées ci-dessus montrent que cette structuration du panache d’ablation est un phénomène général à l’ablation par impulsions laser femtosecondes tant pour les métaux (Al, Au, Ti, W, Ni) que les semi-conducteurs (Si, Graphite) ou les diélectriques (AlN, BaTiO<sub>3</sub>, MgO).

Ces trois composantes sont aisément distinguables par l’étude de l’émission optique du plasma. En effet, la première composante atomisée présente une émission optique spectrale formée de raies discrètes caractéristiques des transitions atomiques radiatives tandis que celle de la seconde composante se structure de façon similaire à l’émission optique d’un corps noir [67, 105, 106]. La troisième composante est associée à des trajectoires lumineuses individuelles observables lors de l’imagerie directe du panache d’ablation. Les distributions de vitesses ne semblent que peu sensibles à la variation de la fluence laser ou de la longueur d’onde des photons incidents [103]. Les vitesses des deux composantes les plus rapides ont été mesurées sur plusieurs matériaux (Au, Ni, Ti et Si). La composante atomique présente une vitesse de l’ordre de  $10^4$  m/s tandis que la composante plus lente formée de nanoparticules est associée à une vitesse voisine de  $10^2$  m/s [66–68, 105]. Il a de plus été observé que la réduction de la taille du spot laser à fluence laser constante favorise la formation de la troisième composante [69, 70].

Concernant la structure générale du panache d’ablation, il faut de plus citer l’observation d’une composante ultra rapide d’ions qui peut se rajouter aux trois composantes sus-citées [8, 9, 64, 110]. La présence de cette composante extrêmement énergétique d’ions peut s’expliquer par la photo-émission d’électrons [9] qui induit le phénomène de diffusion ambipolaire des ions émis plus tardivement et aussi celui d’explosion coulombienne sur les diélectriques [61].

L’étude de l’émission optique du panache d’ablation permet de plus de caractériser son expansion d’un point de vue macroscopique. Il a par exemple été montré dans le cas du cuivre que l’extension du plasma était initialement proportionnelle au temps (expansion libre) et que

l'expansion consécutive pouvait se décrire plus tard par un modèle en point de souffle (extension  $\sim t^{2/5}$ ) [104]. De plus, la distribution des vitesses dans un plasma d'aluminium peut se décrire par une distribution maxwellienne limitée au demi-espace pour des fluences laser proches du seuil d'ablation. Elle évolue vers une distribution maxwellienne étendue à tout l'espace lorsque la fluence laser augmente [10].

Le phénomène de formation de nanoparticules rapporté ci-dessus semble être l'un des traits caractéristiques de l'ablation en régime femtoseconde. Il est un signe de l'induction d'états extrêmement hors équilibre par l'irradiation, et ce quel que soit le matériau cible. La génération de ce type de structures a en effet été observée pour une large variété de solides. Des nanoparticules présentant une distribution de tailles descriptible par une loi « log-normale » et variant de quelques nanomètres à la centaine de nanomètres ont par exemple été observées sur de nombreux matériaux (Al, Au, Ag, Ni, Ti, Ge, Si, TbDyFe, MgB<sub>2</sub>) [66,67,99,103,111]. Il est de plus souvent admis que la génération de ces nanoparticules ne peut s'expliquer uniquement par une condensation de la phase gazeuse du plasma [100]. Il est nécessaire de considérer des mécanismes d'éjection directe hors de la cible comme l'explosion de phase, la fragmentation du fluide sur-critique, la décomposition spinodale [23]. L'explication de la formation de ces nanoparticules reste néanmoins un sujet très controversé.

Quoi qu'il en soit, il apparaît que le panache d'ablation induit par des impulsions femtosecondes sur une large gamme de matériaux présente globalement une structuration récurrente avec une composante de matière éjectée sous forme atomisée suivie d'un nuage d'agrégats et de nanoparticules. Pour les fluences laser élevées, l'émission de gouttelettes et d'escarbilles est constatée à la suite de ces deux premières composantes.

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté différents canaux pour l'énergie laser incidente pouvant conduire à l'éjection de la matière irradiée. Nous avons discuté les caractéristiques de la matière ablatée en fonction des différents mécanismes étudiés. Néanmoins, nous avons toujours traité les différents processus d'ablation séparément. De façon plus réaliste et plus adaptée à l'ensemble des phénomènes présentés dans le paragraphe précédent, la distribution inhomogène du faisceau laser incident (en général gaussienne) ainsi que la réduction de la dose d'énergie absorbée par le matériau en fonction de la profondeur impliquent que plusieurs des mécanismes décrits dans ce chapitre doivent être pris en compte en même temps dans la description globale de l'ablation [86]. Nous avons brièvement abordé les mécanismes non-thermiques se produisant avant la thermalisation des électrons et des ions comme l'explosion coulombienne et la diffusion ambipolaire. Lorsque l'équilibre thermique entre les électrons et les ions du solide est atteint, on entre dans le régime décrit par la thermodynamique et on peut définir un unique jeu de paramètres pour décrire l'évolution du matériau. Le comportement d'une zone du solide est alors

principalement fixé par la température et la densité atteinte à la fin du chauffage. Cet état est le point de départ de l'expansion adiabatique consécutive qui adopte les différents comportements présentés dans ce chapitre en fonction des conditions thermodynamiques atteintes initialement. Les couches du matériau recevant une quantité d'énergie supérieure à l'énergie de cohésion sont, au début de l'expansion, à une température largement supérieure à la température critique. Le trajet thermodynamique de la détente passe alors nettement au-dessus du point critique. Cette fraction du solide subit une transition directe vers l'état de plasma et produit la partie la plus chaude et la plus ionisée du gaz éjecté. Lorsque l'énergie absorbée est plus modérée, le trajet de l'expansion passe au voisinage du point critique. Différents mécanismes peuvent alors être impliqués dans l'éjection de matière avec un dénominateur commun, la production de matière sous forme atomisée accompagnée de clusters d'atomes et de petits agrégats. On parle souvent de fragmentation photomécanique pour les trajectoires légèrement sur-critiques ou de fragmentation triviale et de décomposition spinodale pour les trajectoires passant dans le proche voisinage du point critique. Les trajectoires d'expansion partant de températures plus basses coupent la ligne binodale. Dans ce cas, la détente produit un liquide qui continue à s'étendre et devient métastable. Le liquide transite alors brutalement vers une mixture de gaz et de liquide. Pour une énergie très proche du seuil d'ablation, des bulles de gaz peuvent se former dans la phase liquide du matériau et conduire à la rupture de la surface liquide (exfoliation). Des cavités peuvent aussi apparaître dans la phase solide et provoquer sa fracture (spallation ou écaillage). Ce mécanisme génère l'éjection de matière sous forme solide comme les escarbilles. Dans une vision réaliste de l'ablation, on change de mécanisme de façon continue en fonction de la profondeur étudiée. En particulier, un solide dont les couches superficielles subissent une transition directe vers le plasma est ablaté par fragmentation (et éventuellement explosion de phase) plus en profondeur.

---

### Description des moyens expérimentaux et numériques

---

Dans ce chapitre, nous allons détailler les différents éléments mis en jeu au cours des études expérimentales ainsi que les outils numériques de traitement des données et de simulation de l'interaction laser - matière. Nous débuterons par l'exposé du système laser femtoseconde utilisé au laboratoire délivrant des impulsions de durée 150 fs avec une cadence de 1 kHz. Ce système est associé à un modulateur spatial de lumière qui permet de sculpter la forme temporelle des impulsions laser. Afin de mesurer les distributions temporelles de l'énergie laser ainsi induites, un dispositif d'auto et de cross corrélation est employé. Dans un second temps, nous présenterons la chambre d'interaction permettant de générer l'ablation des matériaux sous atmosphère contrôlée (en particulier en vide poussé  $\sim 10^{-7}$  mbar). Nous expliquerons la méthode par laquelle nous étalonnons la surface de la zone irradiée pour maîtriser la fluence laser. Nous décrirons ensuite le dispositif d'acquisition de l'émission optique du panache d'ablation, tant en imagerie directe qu'en analyse spectroscopique, qui est complété par une investigation « ex-situ » des couches minces. Nous terminerons ce chapitre par la présentation des différents moyens numériques mis en jeu dans ce travail.

#### 2.1 Système laser femtoseconde

Comme nous l'avons dit ci-dessus, le système laser que nous utilisons est composé d'une chaîne laser femtoseconde amplifiée, d'un dispositif de mise en forme temporelle des impulsions et d'un système d'auto et de cross corrélation afin de caractériser cette mise en forme. Nous allons d'abord présenter la chaîne laser femtoseconde.

### 2.1.1 Chaîne laser femtoseconde

La source laser femtoseconde utilisée lors de nos expériences est une chaîne laser développée par Thalès délivrant des impulsions d'environ 150 fs (de longueur d'onde centrée à 800 nm) avec une puissance maximum de 1.5 W à 1 kHz (soit au maximum 1.5 mJ par impulsion). Ce dispositif est composé de trois éléments principaux :

- un oscillateur femtoseconde à blocage de mode *Vitesse Duo* commercialisé par Coherent fournissant des impulsions ultra-brèves (100 fs) de 1.6 nJ environ ( $\lambda = 800$  nm) à une cadence de 80 MHz.
- un laser de pompe *YLF* (Yttrium Lithium Fluoride) produit par Thalès délivrant des impulsions nanosecondes avec une puissance de 16 W à 1 kHz.
- un amplificateur à deux étages (régénératif et multi-passages) de type *Concerto* commercialisé par Thalès.

L'ensemble de la source laser femtoseconde est schématisé dans la figure 2.1. L'oscillateur est l'élément fondamental de la chaîne laser femtoseconde car il permet la concentration temporelle de l'énergie sur l'échelle ultra-brève.

Cet oscillateur *Vitesse* est composé d'un milieu actif, un barreau de saphir dopé titane (*Ti : Saphir*), pompé par un laser à diode de type *Verdi*. Le milieu de gain de ce dernier est un cristal de Gadoline Orthovanadate dopé Néodyme (*Nd : YVO<sub>4</sub>*) dont la bande d'émission est centrée autour de 1064 nm. Pour exciter le cristal *Ti : Saphir* à la longueur d'onde de pompage optimale ( $\lambda = 532$  nm), la seconde harmonique du faisceau du laser *Nd : YVO<sub>4</sub>* est générée grâce à un cristal doubleur (LBO). Afin d'atteindre une concentration de l'énergie sur l'échelle de temps femtoseconde, ce dispositif est basé sur le comportement non-linéaire de l'indice de

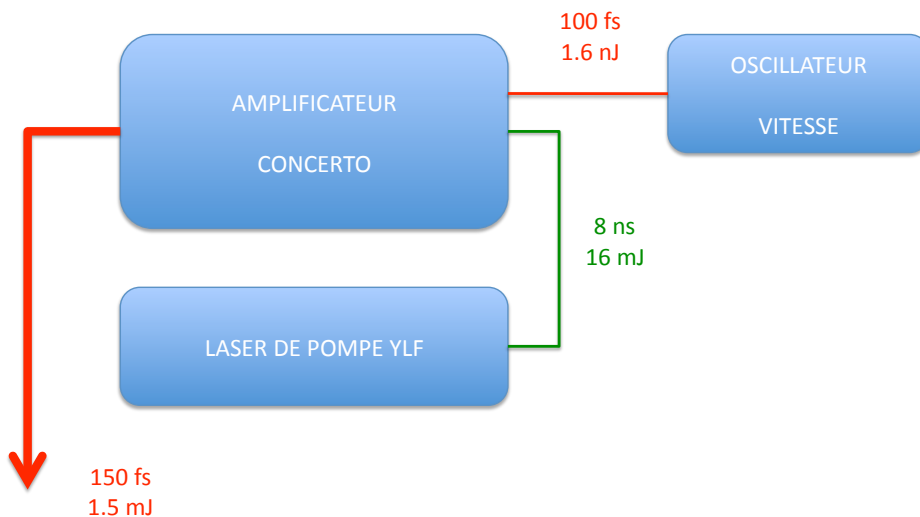


FIGURE 2.1 – Source laser femtoseconde

réfraction du cristal  $Ti : Saphir$  vis à vis de l'intensité du champ électromagnétique. En effet, à énergie constante, les impulsions les plus courtes sont les plus intenses et l'effet Kerr optique permet de concentrer spatialement la partie la plus intense du faisceau lors de son interaction avec le cristal. En adaptant la géométrie de la cavité résonnante, il est alors possible de moduler ses pertes afin de ne maintenir que le mode le plus intense. C'est le processus d'auto-blocage de modes. En pratique, un diaphragme placé dans la cavité du cristal  $Ti : Saphir$  réalise la modulation des pertes de la cavité. L'oscillateur *Vitesse* génère ainsi des impulsions ultra-brèves d'environ 100 fs ( $\lambda = 800$  nm) avec une puissance de 130 mW à 80 MHz (soit 1.6 nJ par impulsion et 16 kW crête). L'échelle de temps ultra-courte est ainsi atteinte, mais l'énergie par impulsion et la puissance crête restent limitées.

L'énergie des impulsions ultra-brèves délivrées par l'oscillateur femtoseconde est augmentée afin d'atteindre le domaine du mJ, typique des applications d'ablation laser. L'ensemble formé par le laser de pompe nanoseconde *YLF* et l'amplificateur à dérive de fréquence *Concerto* est alors utilisé pour élever l'énergie des impulsions. Néanmoins, des impulsions laser de 150 femtosecondes de quelques mJ correspondent à des puissances crêtes de l'ordre  $10^9$  W à  $10^{10}$  W. Or ces puissances crêtes sont au-delà des seuils d'auto-focalisation et d'endommagement des milieux amplificateurs, imposant une méthode d'amplification spécifique développée par G. Mourou : la méthode d'*amplification à dérive de fréquence* [4]. Ce procédé consiste en l'amplification des impulsions femtosecondes dont les composantes fréquentielles ont été préalablement dispersées dans le temps (dérive de fréquence). Les impulsions ainsi dispersées concentrent la même énergie sur une échelle de temps plus longue réduisant la puissance crête jusqu'à des niveaux inférieurs aux seuils d'endommagement des composants optiques. Un premier réseau de diffraction est utilisé pour étirer les impulsions femtosecondes entrantes dans l'amplificateur répartissant l'énergie sur 0.1 à 1 ns. La lumière laser peut alors être manipulée et amplifiée sans risque pour l'architecture optique du système.

L'amplification se déroule alors en deux étapes. Pour les deux cas, l'énergie nécessaire à l'inversion de population dans les milieux de gains est apportée par le faisceau du laser de pompe *YLF* constituée d'impulsions de durée 7 à 8 ns et d'énergie 16 mJ à 1 kHz (de longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm). Dans un premier temps, un amplificateur multi-passages est utilisé. Il est formé d'une structure en forme de papillon centrée sur un cristal de  $Ti : Saphir$  permettant plusieurs amplifications successives du faisceau sans l'utilisation d'une cavité résonnante (figure 2.2). La seconde étape d'amplification s'appuie sur un amplificateur régénératif permettant de piéger les impulsions au sein d'une cavité résonnante abritant un deuxième cristal de  $Ti : Saphir$ . Contrairement à la méthode multi-passages pour laquelle les lieux d'entrée et de sortie du faisceau sont différents, la cavité ne possède ici qu'un seul point d'échange (lieux d'entrée et de sortie identiques) avec le reste du système laser. L'injection (respectivement l'éjection) des impulsions dans (respectivement hors de) la cavité est réalisée grâce à la manipulation de la direction de la polarisation du faisceau par une cellule de Pockels (cristal de KDP auquel on

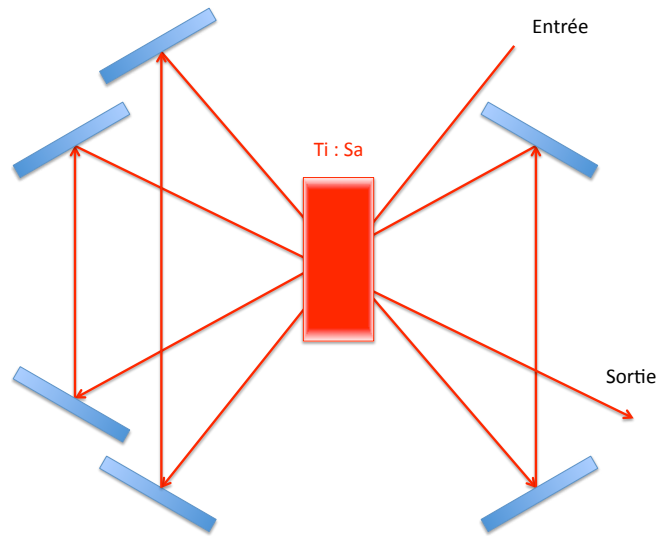


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de l'amplificateur multi-passage.

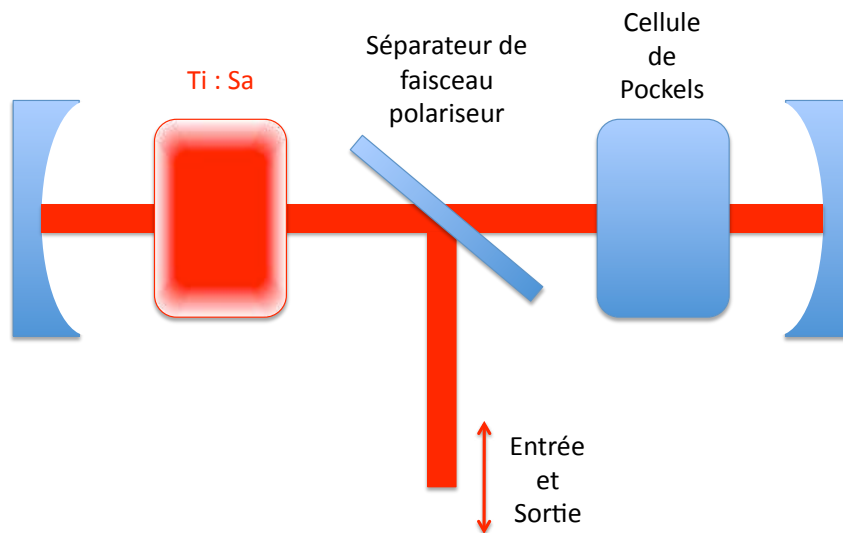


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de l'amplificateur régénératif.

applique une tension) associée à la présence d'un polariseur jouant le rôle de porte pour le faisceau (figure 2.3). L'injection et l'éjection de la cavité régénérative sont synchronisées avec le pompage du cristal de *Ti : Saphir* par le laser *YLF* afin d'optimiser l'amplification. La gestion du timing est à ce stade gérée par le boîtier d'alimentation et de synchronisation *MEDOX* fabriqué par Thalès. Ce dispositif applique les tensions sur la cellule de Pockels afin de déclencher l'injection et l'éjection aux délais appropriés vis à vis du pompage. Son horloge est constituée par un signal externe haute fréquence (80 MHz) produit par l'oscillateur *Vitesse* en synchronisation avec l'émission des impulsions laser non-amplifiées. Les impulsions laser issues de l'oscillateur femtoseconde étirées puis amplifiées suivant les deux étapes décrites ci-dessus

Energie par impulsion	1.5 mJ
Longueur d'onde	800 nm
Durée d'impulsion	150 fs
Taux de répétition	1 kHz

TABLE 2.1 – Résumé des caractéristiques des impulsions laser femtosecondes.

sont alors re-compressées à l'aide d'un second réseau de diffraction permettant d'obtenir les impulsions ultra-brèves dont les caractéristiques sont rappelées dans la Table 2.1.

L'utilisation du laser femtoseconde pour nos travaux requiert la maîtrise des trains d'impulsions émis par le système. Plusieurs méthodes existent pour contrôler les impulsions générées par le système laser. La plus simple est l'interposition d'un obturateur mécanique sur le trajet du faisceau. Néanmoins, ce procédé est limité par la cadence du laser qui est trop haute pour permettre la sélection d'une unique impulsion. Il faut alors envisager de piloter le système de façon électronique, ce qui a été fait dans le cadre de ce travail. Il est possible de déclencher sur commande le laser de pompe *YLF*. Si le pompage est inhibé, la chaîne laser n'émet que le faisceau de l'oscillateur femtoseconde dont la puissance crête des impulsions (environ  $10^4$  W) est négligeable devant les puissances crêtes mises en jeu pour les expériences d'ablation [40]. Cette méthode présente l'avantage d'éliminer le faisceau laser nanoseconde dû au laser de pompe *YLF* lorsque aucune impulsion femtoseconde amplifiée n'est émise, mais pose un problème de stabilité. En effet, les conditions de pompage des cristaux de *Ti : Saphir* fluctuent, entraînant une modification de la focale thermique associée aux cavités. Cela peut conduire à une instabilité de l'alignement des différents faisceaux si le besoin en impulsion laser n'est pas régulier dans le temps.

Reste la possibilité d'inhiber seulement l'injection et l'éjection des impulsions à travers l'alimentation et la synchronisation de la cellule de Pockels. Pour réaliser cela, nous avons remplacé le système de synchronisation du boîtier *MEDOX* par un dispositif *MASTERCLOCK* produit par Thalès. L'électronique de synchronisation du boîtier *MEDOX* est court-circuitée, permettant au *MASTERCLOCK* de piloter directement l'alimentation de la cellule de Pockels. Ce nouveau dispositif de timing est équipé de 20 canaux de sortie adressables par ordinateur via une connexion série RS-232 D-Sub 9 (Port COM). Il possède également une horloge interne de fréquence 75 MHz ainsi qu'une entrée haute fréquence pour utiliser un signal horloge externe. Pour éviter tout problème de dérive temporelle des déclenchements les uns par rapport aux autres, nous avons utilisé le signal haute fréquence fourni par l'oscillateur *Vitesse*. De plus, deux entrées de déclenchement externe *TRIG 1* et *TRIG 2* sont disponibles. Chacune des 20 sorties génère un signal TTL synchronisé par rapport à l'horloge interne ou avec l'une des deux entrées *TRIG 1* ou *2*. Les délais des signaux générés vis à vis du déclenchement choisi ainsi que leurs durées sont paramétrables. Toutes les sorties peuvent être inhibées mais seule la première permet la maîtrise précise des cycles de synchronisation. Elle peut en effet fonctionner sous trois modes



différents : *CONTINU*, *MONO-IMPULSION* ou *BURST*. En mode *CONTINU*, la sortie génère un signal pour chaque déclenchement. En mode *MONO-IMPULSION*, elle bascule en position haute pour un nombre donné et paramétrable de déclenchements successifs. Le mode *BURST* permet de réaliser un nombre quelconque de cycles de type *MONO-IMPULSION*. Les 19 autres sorties fonctionnent sur le mode *CONTINU*. Dans la configuration que nous utilisons (figure 2.4), l'ensemble de la séquence de synchronisation est défini à partir d'un signal de déclenchement fourni par le laser *YLF* en utilisant l'entrée *TRIG 1*. Le canal *CH 1* est alors utilisé dans le mode souhaité et pilote la deuxième entrée de déclenchement *TRIG 2*. Les autres sorties sont alors déclenchées par rapport à cette entrée *TRIG 2* reproduisant ainsi le mode sélectionné pour la première sortie. Le contrôle de la cellule de Pockels est alors réalisé à partir de deux de ces canaux permettant d'obtenir l'injection (respectivement l'éjection) dans (hors de) la cavité régénérative de l'amplificateur sur l'un des trois modes : *CONTINU*, *MONO-IMPULSION* ou *BURST*. Le contrôle informatique du *MASTERCLOCK* se fait en deux temps. Le chargement d'une bibliothèque DLL permet de fixer l'état du dispositif. Par la suite, si les modes *MONO-PULSE* ou *BURST* ont été sélectionnés, une série de commandes entraîne le déclenchement ou l'arrêt des cycles définis à travers l'application de la DLL. La maîtrise de la cadence et du nombre des impulsions émises par la source laser femtoseconde est ainsi obtenue.

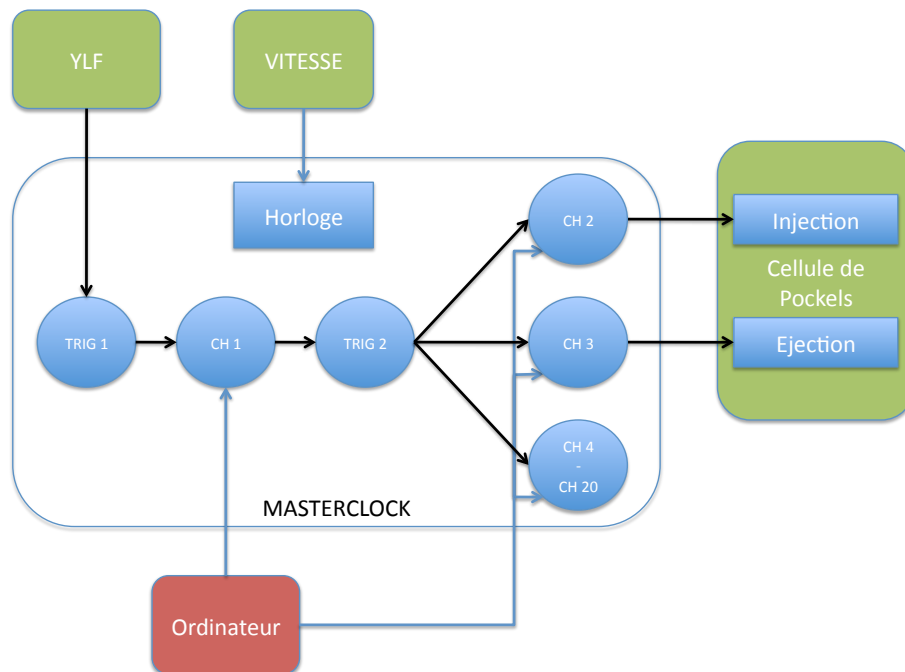


FIGURE 2.4 – Configuration du *MASTERCLOCK*

### 2.1.2 Mise en forme temporelle des impulsions laser femtoseconde

Nos travaux visent en partie à mettre en corrélation l'évolution du comportement de l'émission optique du plasma d'ablation généré par une source laser femtoseconde avec les caractéristiques du faisceau et des impulsions, et en particulier avec la distribution temporelle du dépôt d'énergie. Cet objectif nécessite un outil de contrôle de cette distribution, c'est à dire de la forme temporelle des impulsions laser. Les développements de ce paragraphe sont largement inspirés des travaux de A.M. Wiener [112] ainsi que de M. Wollenhaupt, A. Assion et T. Baumert [113]. Les impulsions laser femtosecondes sont trop courtes pour pouvoir être mises en forme temporellement par des moyens mécaniques ou électroniques. Il est impératif d'utiliser des méthodes indirectes de modulation des impulsions. Nous avons opté pour une technique de filtrage spectral variable (filtrage de Fourier) utilisant un modulateur spatial de lumière (Spatial Light Modulator SLM) Jenoptik SLM-S640. Cet outil permet de réaliser une modulation de la phase des impulsions dans l'espace réciproque entraînant une mise en forme temporelle dans l'espace direct. En effet, dans l'espace direct on a :

$$e_{out}(t) = e_{in}(t) * h(t) = \int dt' e_{in}(t') h(t - t') \quad (2.1)$$

avec  $e_{in}(t)$  et  $e_{out}(t)$  les distributions temporelles des impulsions avant et après la mise en forme et  $h(t)$  la fonction de Green (réponse impulsionnelle) du filtrage. Pour le domaine fréquentiel, on peut écrire :

$$E_{out}(\omega) = E_{in}(\omega)H(\omega) \quad (2.2)$$

avec  $E_{in}(\omega)$ ,  $E_{out}(\omega)$  et  $H(\omega)$  les transformées de Fourier de  $e_{in}(t)$ ,  $e_{out}(t)$  et  $h(t)$ .  $H(\omega)$  est la réponse fréquentielle du filtrage. En théorie, une forme temporelle arbitraire peut être obtenue en appliquant le filtrage fréquentiel correspondant :

$$H(\omega) = \int dt h(t) e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

Afin d'appliquer le filtre fréquentiel, des réseaux de diffraction sont employés pour disperser et re-compresser le faisceau laser à mettre en forme. Nous utilisons une configuration de type « étireur 4-f » (figure 2.5). Le premier réseau disperse les composantes fréquentielles du faisceau laser incident qu'une lentille focalise dans le plan de Fourier. Une seconde lentille image alors le faisceau sur l'autre réseau qui re-comprime les impulsions. Ce dispositif permet de moduler indépendamment la phase et/ou l'amplitude de chaque composante fréquentielle en intercalant

un masque spatial dans le plan de Fourier de transmission complexe  $M(x)$  (avec l'axe  $x$  parallèle au plan de Fourier). On obtient donc à la sortie du masque :

$$E_m(x, \omega) = E_{in}(\omega) e^{-\frac{(x-\alpha\omega)^2}{w_0^2}} M(x) \quad (2.4)$$

avec  $\alpha$  la dispersion spatiale du faisceau et  $w_0$  le rayon du faisceau dans le plan de Fourier. Le masque spatial effectif et la modulation fréquentielle de l'impulsion sont reliées par :

$$H(\omega) = \left( \frac{2}{\pi w_0^2} \right)^{1/2} \int dx M(x) e^{-2\frac{(x-\alpha\omega)^2}{w_0^2}} \quad (2.5)$$

Le masque est produit par le modulateur spatial de lumière grâce à 640 pixels de cristaux liquides formant une zone active de 63.7 mm sur 10 mm. Les cellules de cristaux liquides (épaisseur 10  $\mu m$ , largeur 96.52  $\mu m$ , hauteur 10  $\mu m$  et espacement 3.05  $\mu m$ ) sont essentiellement formées par une couche de cristaux liquides en phase nématique encadrée par deux électrodes d'indium dopé à l'étain (ITO). En appliquant une tension  $U$  à travers les électrodes, on change la direction d'alignement des cristaux liquides et on modifie l'indice de réfraction de la cellule  $\Delta n(U)$ . Une cellule du SLM est représentée dans la figure 2.6. Il faut alors choisir un masque  $M(x)$  produisant la modulation souhaitée. Le dispositif que nous utilisons réalise la mise en forme temporelle des impulsions par modulation de la phase de l'impulsion seulement. C'est à dire que  $H(\omega)$  est de module un et vaut :

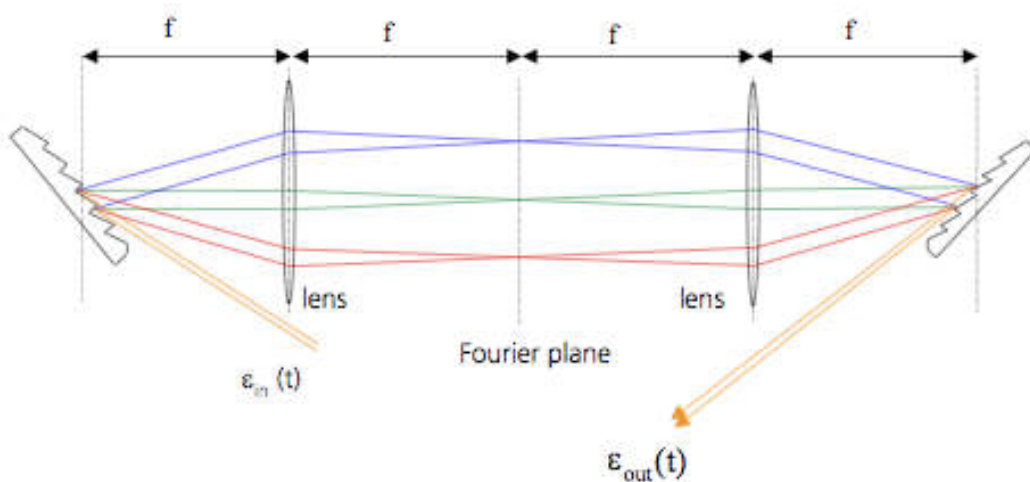


FIGURE 2.5 – Configuration 4f du dispositif de mise en forme.

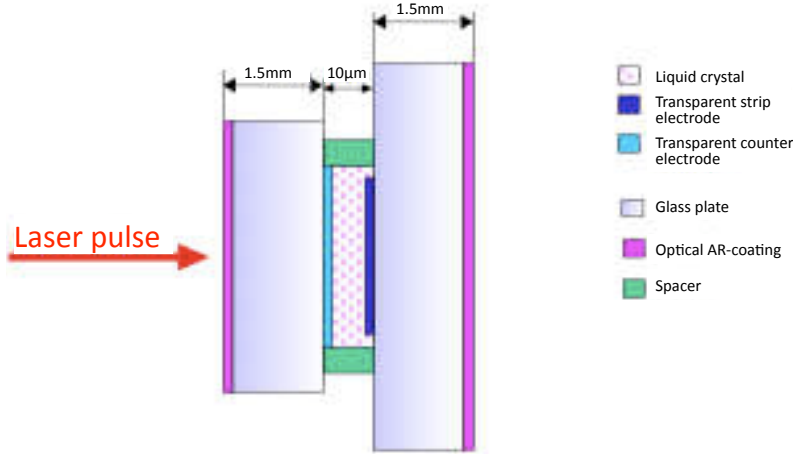


FIGURE 2.6 – Schéma d'une cellule du SLM.

$$H(\omega) = e^{i\Phi(\omega, U)} \quad (2.6)$$

avec le retard de phase induit par les cristaux liquides :

$$\Phi(\omega, U) = \frac{\omega d}{c} \Delta n(\omega, U) \quad (2.7)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $d$  l'épaisseur de la cellule de cristaux liquides. La tension  $U$  est choisie parmi  $2^{12}$  positions et son état peut être spécifié par l'ordinateur via un connexion série. Le masque de phase appliqué sur le SLM est codé numériquement par un tableau d'entier spécifiant l'état de chaque cellule.

Nous utilisons ce dispositif de mise en forme pour contrôler la distribution temporelle des impulsions femtosecondes produites par la source décrite au paragraphe 1.1. La modulation de la phase spectrale des impulsions est réalisée sur le faisceau de l'oscillateur VITESSE afin de limiter l'énergie incidente dans les cellules de cristaux liquides du modulateur. De plus, les cavités résonnantes de l'amplificateur CONCERTO agissent comme un filtre qui élimine les éventuels modes indésirables issus de la mise en forme. Par ailleurs, les lentilles sont remplacées par des miroirs paraboliques pour éviter les effets d'aberrations chromatiques importants en régime impulsionnel ultra-bref (à cause de la large extension spectrale de la lumière). Le masque de phase est adressé sur les cristaux liquides du SLM par ordinateur. Ce processus est aussi intégré sous Labview, le masque prenant la forme d'un tableau d'entiers.

On peut caractériser les performances de l'outil de mise en forme par la durée  $\delta\tau$  de la forme la plus courte que l'on peut atteindre et par la fenêtre temporelle maximale  $T_{SLM}$  sur laquelle la mise en forme est possible.  $\delta\tau$  est reliée à l'inverse de la bande spectrale totale de l'impulsion

$B$  ( $\delta\tau \approx \frac{0.44}{B}$ ) tandis que  $T_{SLM}$  s'exprime à partir de la résolution spectrale  $\delta f$  ( $T_{SLM} \approx \frac{0.44}{\delta f}$ ). Le rapport des deux  $\nu_{SLM} = \frac{T_{SLM}}{\delta\tau}$  correspond au nombre maximum de structures distinctes que l'on peut réaliser à partir des impulsions femtosecondes, soit à une évaluation de complexité potentielle des impulsions mises en formes. Notre montage est caractérisé par  $\delta\tau \sim 150$  fs,  $T \sim 15$  ps et  $\nu_{SLM} \sim 100$ .

### 2.1.3 Caractérisation temporelle des impulsions laser mises en forme

Afin de construire un dispositif expérimental complet, l'outil de mise en forme temporelle des impulsions est associé à un dispositif de mesure des distributions temporelles obtenues. L'échelle de temps des impulsions femtosecondes est inaccessible à l'électronique et impose d'utiliser un dispositif de caractérisation indirecte. Nous utilisons un auto / cross corrélateur interférométrique en configuration non-colinéaire (figure 2.7). L'auto-corrélation est adaptée à la détermination de la durée d'une impulsion (Full Width at Half Maximum FWHM) lorsque la forme de celle-ci est analytiquement connue. Par exemple, pour une impulsion de type Gaussienne, la durée réelle de l'impulsion  $\tau$  se calcule à partir de la durée donnée par la trace d'auto-corrélation  $\tau_{AC}$  comme  $\tau = \frac{1}{\sqrt{2}}\tau_{AC}$  [113]. Néanmoins, une même trace d'auto-corrélation peut souvent provenir de plusieurs formes d'impulsion différentes. C'est pourquoi l'on fait souvent interagir l'impulsion à mesurer avec une impulsion de référence. Sa durée doit être faible par rapport à la durée de l'impulsion à étudier pour que l'on puisse l'assimiler à un « pic de Dirac ». On parle alors de cross-corrélation.

Basé sur la structure de l'interféromètre de Michelson, le corrélateur utilise le bras mobile de l'interféromètre pour superposer deux impulsions avec un recouvrement variable  $\Delta t$ , transférant ainsi la mesure du domaine temporel vers le domaine spatial. Pour obtenir un signal mesurable, les deux faisceaux sont focalisés dans un cristal de doublage de fréquence. La génération de seconde harmonique est proportionnelle au recouvrement des impulsions des deux faisceaux et est enregistrée par une photodiode. Le doublage de fréquence est un processus non-linéaire et donne lieu à une intensité à la sortie du cristal proportionnelle au signal interférométrique résultant de la superposition des deux impulsions [113] :

$$I_{SHG} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \{[E_1(t - \Delta t) + E_2(t)]^2\}^2 dt \quad (2.8)$$

avec  $E_1$  et  $E_2$  les champs électriques complexes associés aux deux impulsions. Les champs électriques étant de la forme  $E(t) = A(t)e^{i(\omega_0 t + \phi)}$  avec  $A(t)$  l'enveloppe du champ, le signal correspond à la somme de composantes de fréquences  $\omega = 0, \pm\omega_0$  et  $\pm 2\omega_0$ . La photodiode n'est pas assez rapide pour résoudre les champs de hautes fréquences et ne mesure donc que les composantes de fréquence nulle. D'après [113], l'intensité mesurée par la photodiode peut s'écrire à partir de l'équation 2.8 comme :

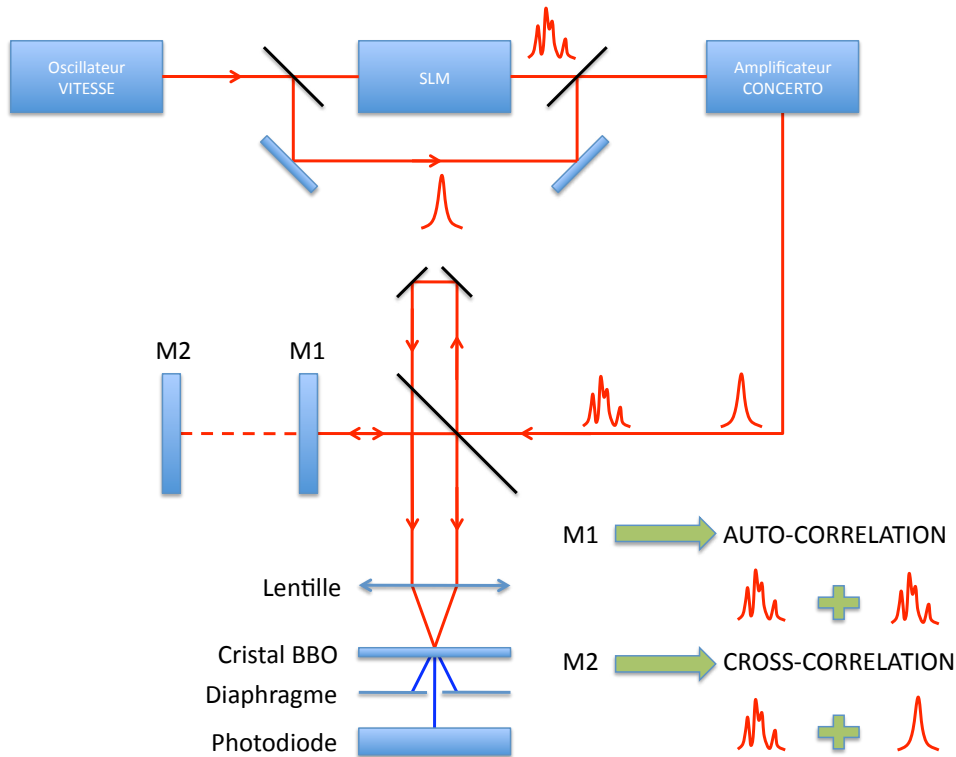


FIGURE 2.7 – Schéma de fonctionnement du corrélateur d'intensité en configuration non-linéaire. M1 miroir pour l'auto-corrélation. M2 miroir pour la cross-corrélation.

$$I_{PD} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \{A_1^4(t - \Delta t) + A_2^4(t) + 4A_1^2(t - \Delta t)A_2^2(t)\} dt \quad (2.9)$$

dont les deux premiers termes correspondent à une génération de seconde harmonique par un faisceau unique et donc dans la même direction que celui-ci. Le troisième terme exprime l'interaction des deux faisceaux et, dans la configuration non-colinéaire, le doublage se fait selon la bissectrice des deux faisceaux. Il est donc aisé de filtrer le signal grâce à un diaphragme pour n'obtenir que la partie décrite par le troisième terme de l'équation 2.9 et le signal devient :

$$I_{PD} \propto 4 \int_{-\infty}^{+\infty} A_1^2(t - \Delta t)A_2^2(t) dt \propto 4 \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(t - \Delta t)I_2(t) dt = 4I_c(\Delta t) \quad (2.10)$$

avec  $I_1(t)$  et  $I_2(t)$  les distributions temporelles d'intensités des deux impulsions. Le signal mesuré par la photodiode est alors 4 fois le signal de corrélation d'intensité du second ordre des deux impulsions :  $I_c(\Delta t)$ .

Les impulsions employées lors de cette mesure de corrélation sont mises en forme par le SLM et sont amplifiées puis dirigées vers le corrélateur. Comme décrit sur la figure 2.7, une partie du faisceau issue de l'oscillateur est déviée et ne subit pas de mise en forme. Ces impulsions sont seulement retardées d'environ 0.5 ns puis amplifiées en même temps que les impulsions mises en forme. Le retard correspond à un décalage spatial exactement égal à la différence de position entre les miroirs M1 et M2. Si l'on utilise le miroir M1, l'impulsion que l'on veut mesurer est séparée en deux parties identiques et l'on obtient la trace d'auto-corrélation  $I_{AC}(\Delta t)$  :

$$I_{SHG}(\Delta t) \propto I_{AC}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t - \Delta t)I(t)dt \quad (2.11)$$

Lorsque que l'on utilise le miroir M2, on superpose les impulsions non mises en forme (référence) avec les impulsions issues du SLM et l'on obtient une trace de cross-corrélation  $I_{CC}(\Delta t)$  :

$$I_{SHG}(\Delta t) \propto I_{CC}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t - \Delta t)\delta(t)dt \quad (2.12)$$

reflétant la distribution temporelle des impulsions mises en forme. Le cross-corrélateur est adapté à la mesure des structures réparties sur une échelle de temps de quelques picosecondes (ou plus). Le corrélateur avec ses deux modes de fonctionnement fournit un outil de caractérisation de la mise en forme des impulsions laser femtosecondes indispensable à nos études.

L'ensemble des éléments présentés dans les 3 paragraphes ci-dessus compose le système d'irradiation que nous avons utilisé pour réaliser les expériences d'irradiation développées dans la suite de ce manuscrit. Afin d'étudier le panache d'ablation induit par les impulsions ainsi produites, le faisceau laser est focalisé à l'intérieur d'une chambre de réaction sur différentes cibles. Le paragraphe suivant décrit cette chambre d'interaction.

## 2.2 Chambre d'interaction

Les expériences d'étude du panache d'ablation et de dépôts de couches minces sont réalisées sous ultra-vide ( $10^{-7}$  mBar) au sein d'un réacteur commercialisé par MECA 2000. Il s'agit d'une sphère de 50 cm de diamètre en acier inoxydable. Le vide primaire est produit à l'aide d'une pompe sèche Triscroll 300 VARIAN de débit  $12.6 \text{ m}^3/\text{h}$  et de pression limite de l'ordre de  $10^{-3}$  mBar. Une pompe turbomoléculaire VARIAN TurboV301 de débit  $280 \text{ L/s}$  est ensuite utilisée afin d'atteindre les conditions d'ultra-vide. L'enceinte est équipée d'un carrousel abritant 8 portes cibles rotatifs (pilotable à travers une interface informatique) et d'un porte substrat accompagnés de leurs systèmes de positionnement. Le porte substrat est accompagné d'un four à résistance associé à une alimentation de puissance stabilisée autorisant un chauffage du substrat jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . Une valve microfuite permet de réaliser des expériences dans un environnement gazeux avec une pression contrôlée. Le laser est focalisé à travers un hublot en quartz sur la cible sélectionnée par une lentille convergente en silice fondue de focale 500 mm située à l'extérieur de l'enceinte. L'angle d'incidence du faisceau laser (de vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) par rapport à la normale à la surface de la cible est de  $45^\circ$ . Le champ électrique  $\vec{E}$  est dans le plan d'incidence (polarisation P). La géométrie de l'ensemble est représentée dans la figure 2.8. Le hublot, de transmission adaptée à la longueur d'onde du laser, engendre une atténuation de l'énergie de 10%. La lentille est fixée sur une platine de translation micrométrique. La position de l'ensemble est choisie afin

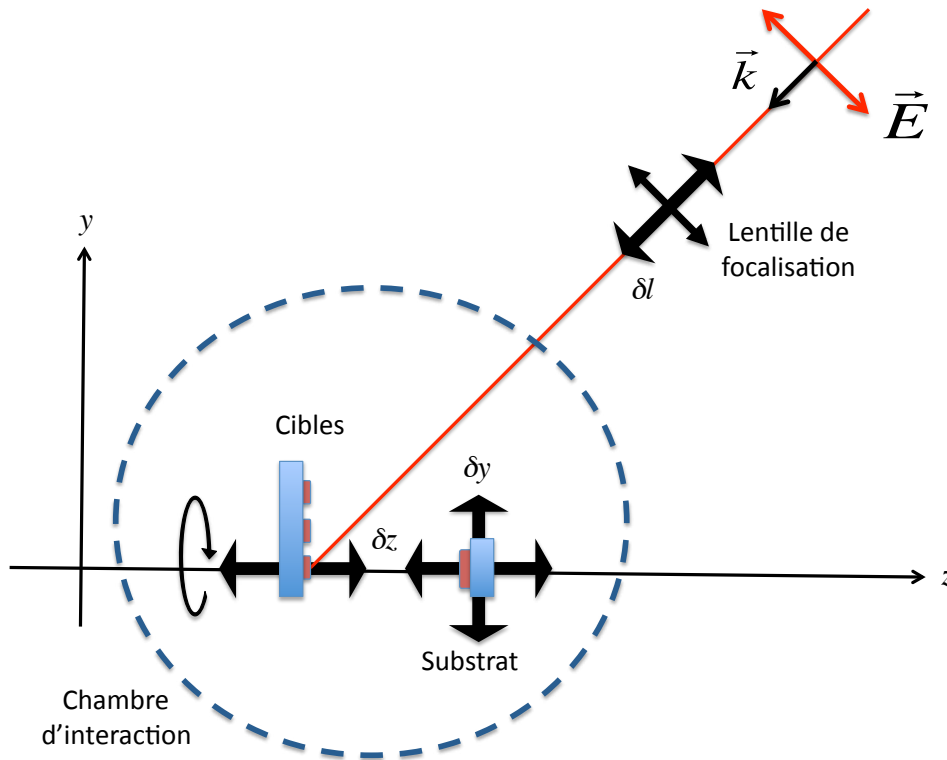


FIGURE 2.8 – Géométrie du réacteur d'interaction.



de placer la cible à une distance fixe du plan focal de la lentille. La distance cible lentille  $D$  est alors fixée à 500 mm. Dans le but de contrôler l'énergie laser incidente, une roue d'atténuation est insérée sur le trajet du faisceau avant la lentille de focalisation. Les interactions se répartissent en cercles concentriques à la surface de la cible. En effet, la cible est animée d'un mouvement de rotation à vitesse variable permettant d'irradier la cible de manière statique et de produire des spots d'interactions discernables, ou bien de mettre la cible en rotation pour limiter l'érosion et obtenir des sillons ablatés.

Un déplacement du porte cible  $\delta x$  permet de décaler latéralement l'interaction sur la cible (c'est à dire, de changer de cercle d'irradiation). Pour conserver la même taille de spot laser, la distance cible-lentille  $D$  doit être conservée par un déplacement de la lentille  $\delta l = \sqrt{2} * \delta x$ . Le porte substrat possède un système de positionnement avec 4 degrés de libertés ( $x, y, z$  ainsi que l'orientation de la normale à la surface dans le plan horizontal) permettant de fixer et de garder une position identique par rapport au spot d'interaction. L'ensemble des éléments décrits ci-dessus permet de contrôler l'interaction entre les impulsions laser et la cible ainsi qu'entre la matière ablatée et le substrat de dépôt. La roue d'atténuation permet de maîtriser l'énergie du faisceau tandis que la distance cible-lentille  $D$  contrôle la surface d'interaction. Ceci fixe les caractéristiques énergétiques de l'interaction. Le contrôle de l'atmosphère gazeuse (pression et composition) et de la distance cible-substrat fournissent des éléments de maîtrise des processus de dépôt. Nous allons maintenant exposer la méthode d'évaluation de la surface d'interaction intervenant dans le calcul de la fluence laser.

### 2.3 Evaluation de la fluence

Pour connaître les conditions expérimentales avec précision, il convient notamment d'évaluer de façon univoque la fluence laser  $F$  (J/cm<sup>2</sup>) ou l'intensité par unité de surface  $I$  (W/cm<sup>2</sup>). Ces grandeurs sont définies comme suit :

$$F = \frac{E_p}{\Sigma} \quad (2.13) \qquad I = \frac{F}{\tau} \quad (2.14)$$

avec  $E_p$  l'énergie par impulsion en J,  $\Sigma$  la surface du faisceau en cm<sup>2</sup> et  $\tau$  la durée d'impulsion en s. Cette définition est basée sur les caractéristiques d'une impulsion laser. On peut de même décrire ces deux grandeurs à partir des paramètres macroscopiques associés à la source laser, on écrira alors :

$$F = \frac{P_{moy}}{k\Sigma} \quad (2.15) \qquad I = \frac{P_{moy}}{k\tau\Sigma} \quad (2.16)$$

avec  $P_{moy}$  la puissance moyenne en W et  $k$  la cadence du laser en Hz. Pour la suite, nous ferons l'hypothèse que le faisceau respecte l'approximation gaussienne. Dans ce cadre, les limites du faisceau sont définies pour  $1/e^2$  des grandeurs évaluées en son centre. En pratique, la fluence et l'intensité laser sont évaluées à travers la mesure de la puissance moyenne lorsque le laser est en mode *CONTINU*. La connaissance précise de la surface d'interaction requiert une démarche plus élaborée.

La maîtrise de la taille du spot est obtenue (comme nous l'avons vu au paragraphe précédent) par le positionnement précis de la lentille de focalisation du faisceau laser qui permet de fixer la distance cible-lentille  $D$ . Dans un premier temps, il est nécessaire de sélectionner une taille de spot approximativement. Pour cela, une première série d'impacts laser est réalisée en mode statique en faisant varier la position de la lentille et la surface des cratères d'ablation correspondante est mesurée. On fixe la distance  $D = 500$  mm pour la position de la lentille associée au cratère présentant la plus petite surface. On peut alors reporter sur un graphique la valeur de la surface ablatée en fonction de la position de la lentille ou de la distance  $D$  (figure 2.9) et sélectionner approximativement la taille de la zone d'interaction. Néanmoins, pour évaluer correctement la fluence ou l'intensité, la mesure de la surface d'une zone ablatée n'est pas adaptée car cette valeur changera en fonction de l'énergie du faisceau et de la nature du matériau irradié. Comme spécifié dans les équations (2.13) à (2.16), nous avons besoin de connaître la surface  $\Sigma$  du faisceau laser.

Cette grandeur est accessible par l'analyse d'une nouvelle série d'impacts réalisés en changeant l'énergie du faisceau. En effet, la fluence n'est pas constante mais dépend de la distance

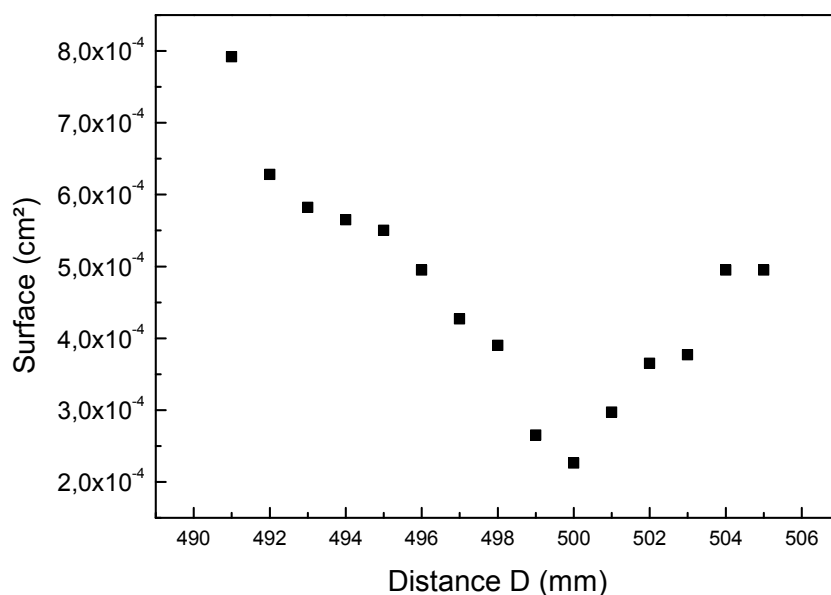


FIGURE 2.9 – Exemple d'étalonnage de la taille du spot laser en fonction de la position de la lentille de focalisation  $D$ .

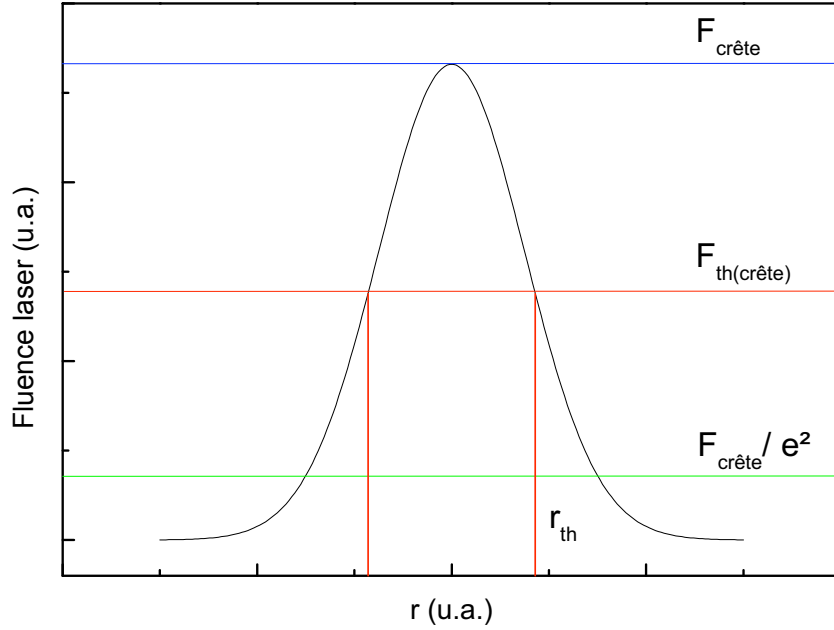


FIGURE 2.10 – Distribution radiale de la fluence.

$r$  au centre du faisceau et s'écrit dans l'approximation gaussienne [113] :

$$F(r) = F_{crête} e^{-2\frac{\pi r^2}{\pi w^2}} \quad (2.17)$$

avec  $F_{crête}$  la fluence au centre du faisceau et  $w$  le rayon du faisceau. Le matériau est ablaté si la fluence dépasse sa fluence seuil  $F_{th(crête)}$ , c'est à dire  $F \geq F_{th(crête)}$  (figure 2.10). On peut donc définir la surface ablatée  $\Sigma_{th}$  ainsi que son rayon  $r_{th}$  et écrire :

$$F_{th(crête)} = F_{crête} e^{-2\frac{\pi r_{th}^2}{\pi w^2}} = F_{crête} e^{-2\frac{\Sigma_{th}}{\Sigma}} \quad (2.18)$$

Nous pouvons encore écrire :

$$\Sigma_{th} = \frac{\Sigma}{2} [\ln F_{crête} - \ln F_{th(crête)}] \quad (2.19)$$

La valeur crête d'une grandeur gaussienne étant le double de sa valeur moyenne, en vertu de (2.13), on a :

$$\Sigma_{th} = \frac{\Sigma}{2} [\ln F - \ln F_{th}] = \frac{\Sigma}{2} [\ln E_p - \ln E_{th}] \quad (2.20)$$

avec  $E_{th}$  l'énergie par impulsion minimum pour ablater le matériau et  $F_{th} = E_{th}/\Sigma$  la fluence seuil moyenne. On a donc une relation linéaire entre la surface ablatée et le logarithme de l'énergie. La surface du faisceau est le double de la pente de la droite. On obtient de plus l'énergie et la fluence seuil par extrapolation pour une surface ablatée nulle. La figure 2.11 présente un exemple d'évaluation de la taille du spot laser sur une cible d'aluminium par cette

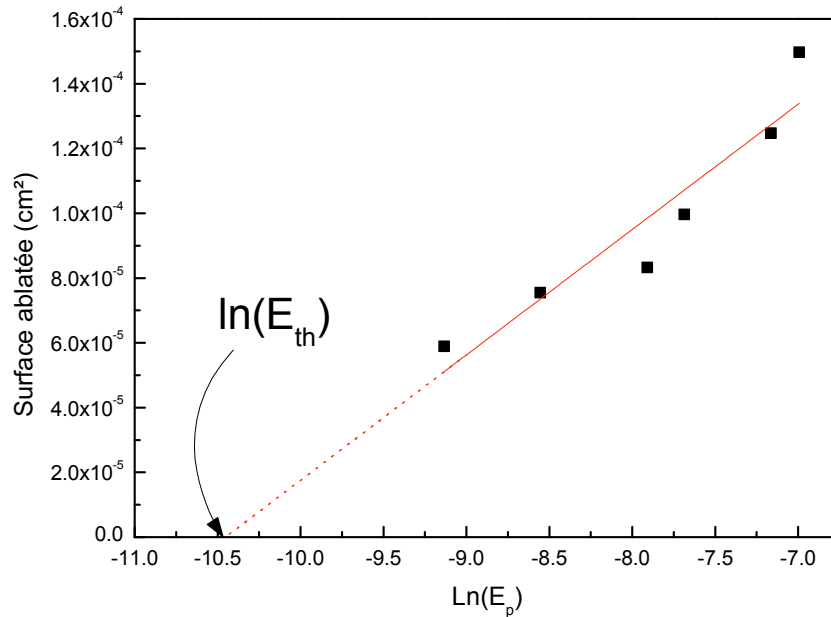


FIGURE 2.11 – Exemple d'évaluation la surface du faisceau laser sur une cible d'aluminium.

méthode donnant une surface de faisceau de  $7.74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$  et un seuil d'ablation de  $0.37 \text{ J/cm}^2$  en cohérence avec les valeurs de la littérature [55, 114, 115].

Contrairement à l'évaluation de la surface irradiée par une simple mesure de la surface ablatée dans des conditions énergétiques particulières, cette méthode permet d'obtenir une valeur indépendante de l'énergie des impulsions. Cette démarche est indispensable lorsque la fluence laser choisie est grande par rapport au seuil d'ablation, ce qui entraîne une surestimation de la surface irradiée. Par exemple, l'ablation de l'aluminium avec des impulsions de  $0.45 \text{ mJ}$  conduit à une fluence proche de  $4 \text{ J/cm}^2$  si l'on se base sur la surface ablatée à cette énergie alors que la valeur évaluée par la méthode présentée ci-dessus est de  $5.8 \text{ J/cm}^2$ . Les valeurs de fluence, d'intensité ou de surface de spot laser reportées dans la suite de cette partie s'appuieront sur la méthode de détermination détaillée dans ce paragraphe.

## 2.4 Caractérisation de l'émission optique du panache d'ablation

L'absorption de l'énergie électromagnétique du laser provoque l'ablation de la cible. Les conditions thermodynamiques dans lesquelles se trouve le matériau ablaté en font un plasma qui se détend à l'intérieur de la chambre à vide. Les espèces présentes dans le panache d'ablation se relaxent en partie en émettant des photons caractéristiques de leur nature et de leur état. L'acquisition et l'analyse de la lumière émise par le plasma est donc un élément fondamental d'investigation des processus d'ablation. Nous avons donc développé un dispositif de caractérisation résolue en temps de l'émission optique du plasma permettant l'analyse spectroscopique ainsi que l'imagerie directe de la lumière émise par la matière ablatée. Nous allons, dans un premier temps, décrire le système d'analyse spectroscopique.

### 2.4.1 Analyse spectroscopique de l'émission optique du panache d'ablation

Les principaux éléments du dispositif d'acquisition et d'analyse spectroscopique de l'émission optique du panache d'ablation sont :

- un spectromètre CHROMEX 500 IS/SM.
- une caméra rapide Hamamatsu ORCA 12-ER (C4742-95-12ER) associée à un intensificateur Hamamatsu (C2925-01).
- un générateur de délai STANFORD RESEARCH DG 535.
- un des canaux de sortie du *MASTERCLOCK* pour la synchronisation avec le laser.

La description de ces éléments et de leur implication dans le dispositif expérimental de caractérisation spectroscopique de l'émission du plasma fait l'objet des paragraphes qui suivent.

La collection de la lumière émise par le panache d'ablation se fait à travers un des hublots de l'enceinte d'interaction grâce à une fibre optique qui achemine le signal lumineux jusqu'à un spectromètre CHROMEX 500 IS/SM. La largeur de la fente d'entrée du spectromètre est fixée à 50  $\mu\text{m}$ . L'entrée de la fibre (ouverture numérique 0.22 et diamètre de coeur 400  $\mu\text{m}$ ) est placée au point focal d'une lentille (diamètre 25 mm et focale 62.5 mm) dont l'ouverture numérique de 0.2 permet l'injection dans la fibre de l'ensemble de la lumière collectée. Le tout est orienté suivant l'axe  $y$  (parallèlement à la surface de la cible irradiée) comme illustré sur la figure 2.12 et capte l'émission d'un volume cylindrique de 25 mm de diamètre. L'ensemble est fixé sur une platine de translation suivant l'axe  $z$  afin de faire les acquisitions dans des conditions constantes. La transmission de la lumière de la fibre au spectromètre est réalisée à travers deux lentilles successives (de diamètre 25 mm) respectivement de focales 37.5 mm et 175 mm. L'entrée de la fibre est placée au point focal objet de la première lentille et les fentes d'entrée du spectromètre se trouvent dans le plan focal image de la seconde. La première lentille (ouverture numérique : 0.33) collecte et collimate l'ensemble de la lumière issue de la fibre. La seconde lentille ( $f/7$ ) permet d'utiliser la totalité de l'ouverture du spectromètre ( $f/8$ ) en limitant les pertes.

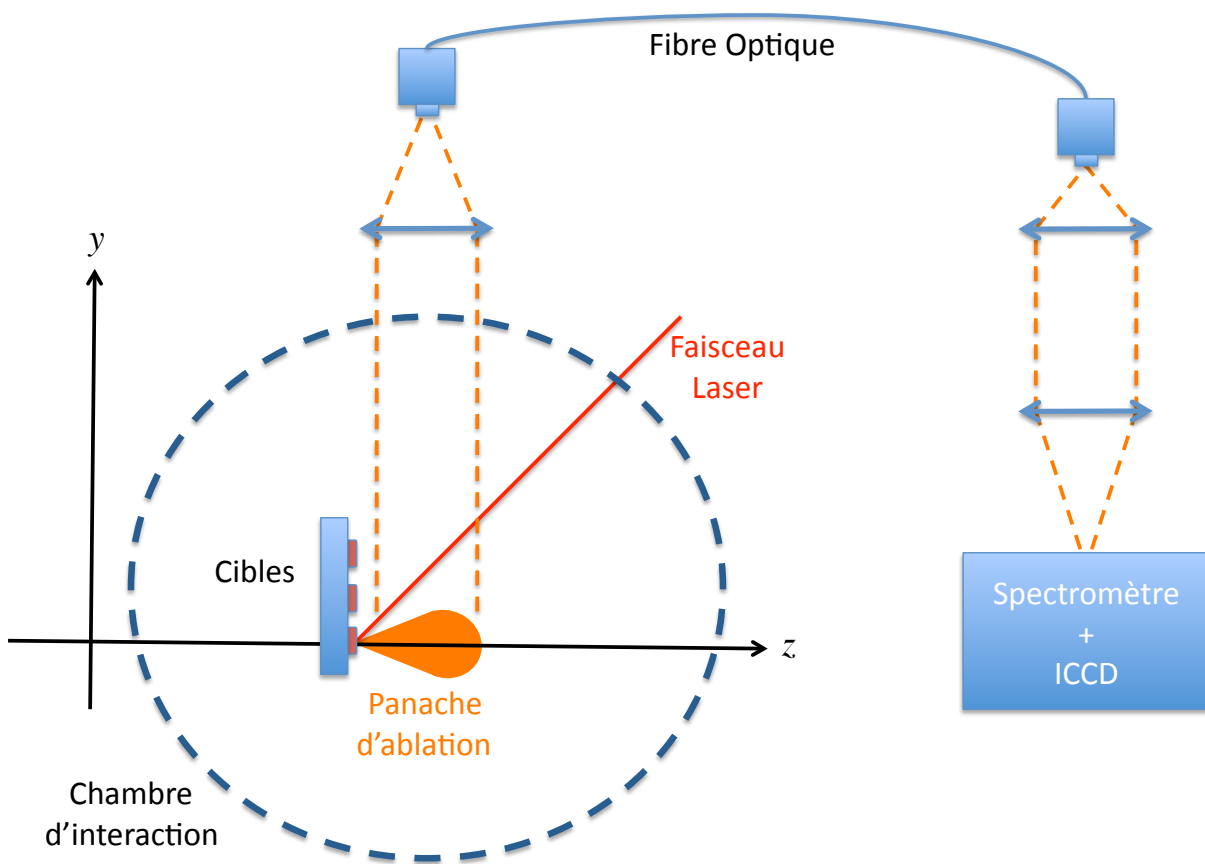


FIGURE 2.12 – Illustration du dispositif de collection de la lumière émise par le panache d'ablation.

Deux réseaux de diffractions de résolution différentes sont associés au spectromètre :

- un premier réseau centré à  $\lambda = 422$  nm de 300 traits par mm, pour une large gamme spectrale d'acquisition (66.44 nm) avec une résolution limitée.
- un second réseau centré à  $\lambda = 400$  nm de 1200 traits par mm, pour acquérir une zone spectrale restreinte (16.11 nm) avec une haute résolution.

Nous avons axé notre recherche sur l'étude du spectre d'émission du plasma. Le spectromètre peut néanmoins être utilisé en mode monochromateur afin de sélectionner précisément la longueur d'onde de la lumière à étudier. Il est alors couplé à un photomultiplicateur Hamamatsu R928P UV-Visible permettant d'analyser l'évolution temporelle de l'émission optique du plasma en un point précis du spectre. Ceci est mentionné ici pour information mais la suite décrit le dispositif d'acquisition de larges zones de l'émission spectroscopique du plasma.

Dans le but d'acquérir des zones spectrales étendues de la lumière émise par le plasma, le spectromètre est couplé à la caméra rapide Hamamatsu ORCA 12-ER associée à l'intensificateur Hamamatsu. L'ensemble est piloté par ordinateur et à travers le générateur de délai STANFORD RESEARCH DG 535. La caméra est composée d'une tête équipée d'un champ de capteurs de 8.67 mm (1344 pixels) sur 6.60 mm (1024 pixels) et d'une unité de contrôle gérant l'alimentation et l'interfaçage avec les autres dispositifs. Le pilotage de la caméra est possible à travers une connexion série RS-232 D-sub 9 (Port COM) tandis que l'acquisition des données par l'ordinateur se fait par une liaison RS-422 (12 bit) et nécessite l'installation d'une carte d'acquisition dédiée sur la carte mère. La caméra peut aussi être déclenchée de façon externe par un signal TTL. L'intensificateur, positionné devant la caméra, consiste également en une tête et une unité de contrôle et d'alimentation. La première abrite une photocathode multicanaux, se comportant comme un champ de photomultiplicateurs, et un écran à phosphore qui convertit les électrons générés par la photocathode en photons qui seront ensuite captés par la caméra CCD. La résolution typique de cet ensemble est 57 Lp/mm. L'unité de contrôle permet d'adapter le gain de l'intensificateur et de choisir entre une amplification continue et une amplification résolue en temps. Dans le cas de la seconde option, une entrée BNC est disponible pour piloter l'ouverture et la fermeture de la photocathode grâce à un signal porte TTL. L'activation effective de la photocathode est retardée de 40 ns par rapport à la réception du signal de déclenchement externe. La résolution temporelle maximum autorise des portes de 3 ns avec un jitter inférieur à 200 ps.

Les signaux portes déclenchant l'intensificateur sont produits par le générateur de délai. Cet appareil est pilotable par des commandes sur sa face avant ou par ordinateur à travers une interface GPIB (IEEE-488). Il possède une entrée BNC pour réaliser un déclenchement sur un signal externe et 5 canaux de sortie. Le premier canal de sortie est l'instant de référence  $T_0$  (qui se trouve 85 ns après le déclenchement du générateur de délai si celui-ci est piloté par un signal externe), les 4 sorties suivantes peuvent être retardées par rapport à  $T_0$  avec des délais programmables définis avec un jitter inférieur à 50 ps. Les sorties retardées prises deux à deux permettent la génération de signaux portes de délais et de durées configurables. L'interface

GPIB permet de placer le générateur dans différents états d'attente de déclenchement. Deux nous intéressent plus particulièrement :

- le mode de synchronisation INTERNE dans lequel l'appareil attend une commande de la part de l'ordinateur ou de son panneau frontal pour déclencher son cycle de génération de signaux.
- le mode de synchronisation EXTERNE pour lequel le basculement de l'entrée de déclenchement est requis pour initier un cycle de timing. Le voltage et la pente de déclenchement sont alors paramétrables.

Les acquisitions de l'émission optique du plasma d'ablation devant être synchronisées avec l'impact laser sur la cible, le générateur de délai est déclenché sur un signal produit par le MASTER-CLOCK (paragraphe 2.1.1) identique à celui initiant l'injection des impulsions femtosecondes de l'oscillateur *VITESSE* dans la cavité régénérative de l'amplificateur *CONCERTO*. Il est donc déclenché lorsque deux conditions sont remplies : son état d'attente est le mode de synchronisation EXTERNE et un cycle de génération d'impulsion femtoseconde amplifiée a été initié. Etant donné que les temps de réactions des appareils ainsi que le temps de parcours des impulsions laser par rapport aux signaux électriques ne sont pas connus ou déterminés avec une précision suffisante, nous avons mesuré le délai entre l'arrivée d'une impulsion laser sur la cible ( $t = 0$ ) et le signal utilisé pour activer la photocathode de l'intensificateur (à  $t_i$ ) grâce à un oscilloscope. Pour cela une photodiode (avec une résolution inférieure à 5 ns) est placée à l'arrière du dernier miroir dirigeant le faisceau laser dans la chambre d'interaction. Nous avons ainsi déterminé le délai réel entre l'impact d'une impulsion sur la cible et le signal déclencheur de l'intensificateur. En prenant en compte le temps de réaction de la photocathode, l'instant de l'acquisition (pour l'impact laser à  $t = 0$ ) vaut :  $t_{acq} = t_i + 20$  ns. Le générateur de délai est la pierre angulaire de tout le dispositif car il est interfacé avec tous les autres éléments.

La gestion informatique de l'acquisition et de l'analyse de l'émission optique du plasma est intégrée sous un environnement Labview 8.0. L'ensemble du procédé est schématisé sur la figure 2.13. Les paramètres de l'acquisition communiqués à l'application informatique sont le nombre  $N$  d'impulsions femtosecondes mises en jeu, le délai  $t_{acq}$  entre l'arrivée de l'impulsion laser sur la cible et l'acquisition, ainsi que la durée de l'acquisition  $\delta t$ . Si plusieurs impulsions sont requises, l'acquisition est une somme analogique de  $N$  acquisitions successives. Dans un premier temps, le logiciel initialise la caméra ainsi que le générateur de délai. Celui-ci est placé en mode de déclenchement interne et les délais de l'acquisition sont fixés. Lorsque tout les éléments sont opérationnels, le générateur est basculé en mode de synchronisation EXTERNE et le cycle de l'acquisition se déroule comme suit :

- l'acquisition de la caméra est déclenchée (pendant un temps adapté au nombre d'impulsions laser que l'on veut impliquer dans l'expérience) avant que le tir laser soit effectivement initié. La photocathode de l'intensificateur est alors en position fermée.



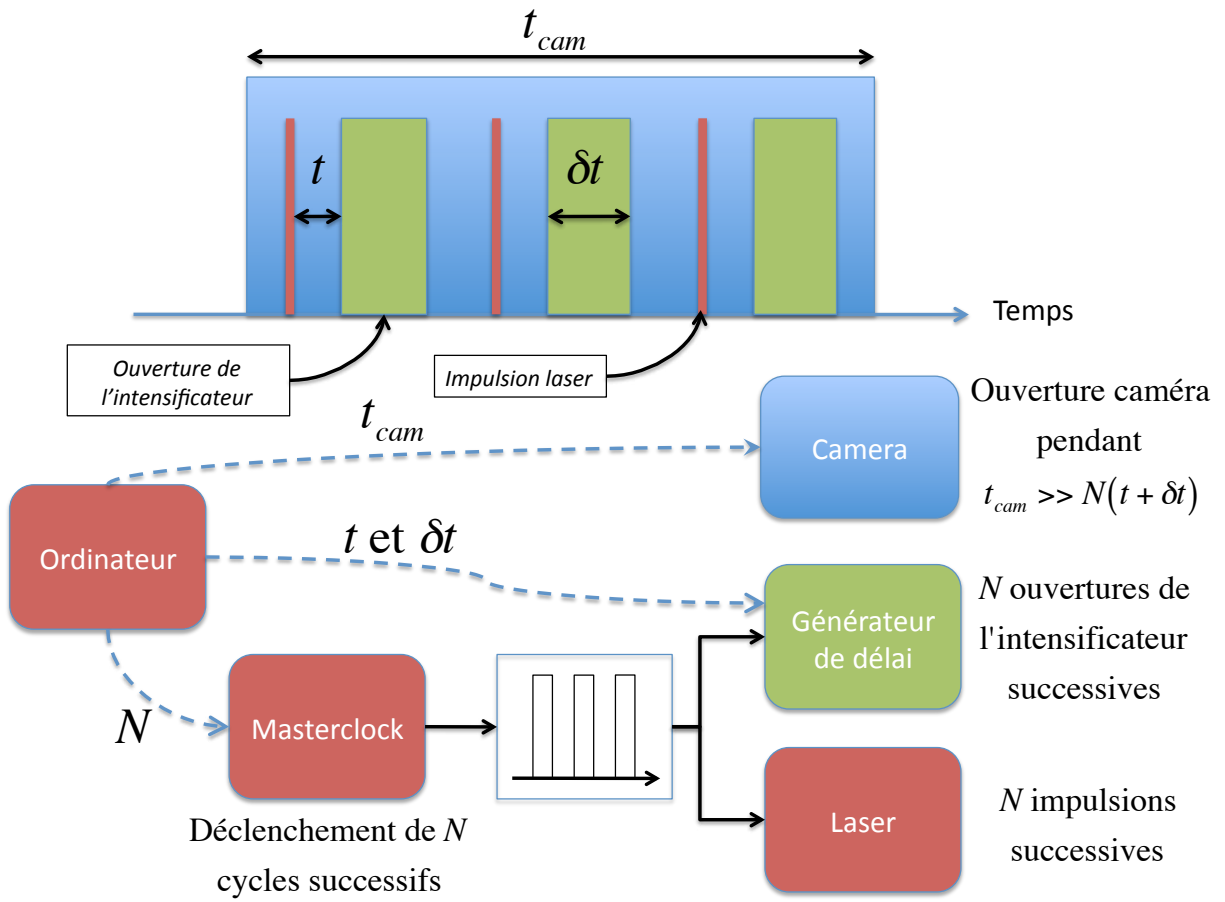


FIGURE 2.13 – Schéma de principe du dispositif d'acquisition.

- les impulsions laser sont ensuite générées et le générateur de délai déclenche l'ouverture et la fermeture de l'intensificateur pour chaque impact laser avec des délais paramétrés ( $t$  et  $\delta t$ ). Le champ CCD de la caméra accumule ainsi la lumière issue de chaque tir laser ( $N$  fois).
- l'acquisition de la caméra est stoppée, le générateur de délai est replacé en mode de synchronisation INTERNE et les données de chaque pixels sont transmises à l'ordinateur.

Une acquisition de référence peut aussi être réalisée en déclenchant l'acquisition de la caméra et  $N$  ouvertures de l'intensificateur ( $N$  commandes de déclenchement INTERNE du générateur de délai) sans envoyer de commande au MASTERCLOCK. Le logiciel reçoit les données de la caméra sous la forme de tableaux bidimensionnels (1344 par 1024) d'entiers. L'image de référence ou « background » est directement soustraite (point par point) aux images étudiées. Une zone d'intérêt est définie et les spectres sont obtenus en faisant la somme verticale de cette zone. Les spectres peuvent alors être sauvegardés et/ou utilisés dans un autre application Labview.

Pour pouvoir faire des analyses quantitatives, les spectres doivent être corrigés. En effet, les différents instruments de la chaîne d'acquisition ont une réponse qui dépend de la longueur d'onde. L'intensité renvoyée par la caméra  $I_{finale}(\lambda)$  en fonction de l'intensité émise par le plasma  $I_{plasma}(\lambda)$  est donnée par :

$$I_{finale}(\lambda) = E_{cam}(\lambda_{Phos}) \cdot G_{int}(\lambda) \cdot E_{res,i}(\lambda) \cdot T_{fib}(\lambda) \cdot I_{plasma}(\lambda) \quad (2.21)$$

avec  $E_{cam}(\lambda_{Phos})$  l'efficacité quantique de la caméra à la longueur d'onde d'émission de l'écran de phosphore,  $G_{int}(\lambda)$  le gain de l'intensificateur,  $E_{res,i}$  les efficacités des réseaux (de 300 traits par mm ( $i = 1$ ) et de 1200 traits par mm ( $i = 2$ )) et  $T_{fib}(\lambda)$  la transmission de la fibre en fonction de la longueur d'onde. On obtient donc :

$$I_{plasma}(\lambda) = C_i(\lambda) \cdot I_{finale}(\lambda) \quad (2.22)$$

avec

$$C_i(\lambda) = \frac{1}{E_{cam}(\lambda_{Phos}) \cdot G_{int}(\lambda) \cdot E_{res}^i(\lambda) \cdot T_{fib}(\lambda)} \quad (2.23)$$

$C_i$  est le facteur de correction de la chaîne d'acquisition pour le réseau de 300 traits par mm ( $i = 1$ ) et de 1200 traits par mm ( $i = 2$ ). Dans notre cas, la lumière captée par la caméra a été émise par l'écran à phosphore de l'intensificateur. Sa longueur d'onde ne dépend pas de la longueur d'onde de l'émission du plasma mais du type d'écran phosphorescent. Pour

l'intensificateur C2925 que nous utilisons, l'émission de l'écran  $\lambda_{Phos}$  est comprise entre 450 et 600 nm comme on peut le voir sur la figure 2.14. A cette longueur d'onde, l'efficacité de la caméra C4745 est  $E_{cam}(\lambda_{Phos}) = 70 \%$ . Concernant la fibre, les données fournies décrivent les caractéristiques spectrales de la fibre en terme d'atténuation  $A$  (en  $dB/km$ ). On obtient la transmission par :

$$T_{fib}(\lambda) = 10^{-A(\lambda) \cdot L/10} \quad (2.24)$$

avec  $L$  la longueur de la fibre ( $L = 2$  m). La figure 2.15 montre les courbes de gain pour l'intensificateur, d'efficacité pour chaque réseau ainsi que de l'atténuation et la transmission de la fibre. Les limites spectrales de notre chaîne d'acquisition sont définies par les efficacités des différents éléments. En effet, la limite basse est fixée par la fibre dont la transmission chute et devient nulle pour 200 nm tandis que la limite haute est donnée par le gain de l'intensificateur qui chute à partir de 800 nm. Nous avons donc choisi de limiter nos observations du spectre de l'émission optique du plasma dans une zone comprise entre 200 et 800 nm. La figure 2.16 expose les facteurs de corrections (définis par l'équation 2.23) utilisés pour corriger l'intensité des spectres analysés en fonction de la longueur d'onde. Les études quantitatives de ces spectres se feront toujours par l'évaluation de grandeur relative. Nous n'avons donc intégré dans les corrections ni le facteur d'efficacité de la caméra, ni les coefficients correcteurs pour les lentilles car ces pertes de signal lumineux sont constantes avec la longueur d'onde.

En résumé, nous avons présenté dans ce paragraphe un outil de caractérisation spectroscopique de l'émission optique du plasma généré par une source laser femtoseconde focalisée dans une chambre à vide sur une cible quelconque. Une caméra CCD intensifiée résolue en temps associée à un spectromètre permet d'enregistrer des spectres avec un délai  $t$  et un temps d'intégration  $\delta t$  fixés. L'acquisition de l'évolution temporelle d'une zone précise du spectre peut aussi être obtenue par un photomultiplicateur couplé au spectromètre (en mode monochromateur). Toutes les acquisitions sont pilotées sous un environnement Labview et les données peuvent être sauvegardées et/ou manipulées par d'autres applications informatiques.

Une partie du traitement des informations consiste en l'analyse des raies produites par la désexcitation des espèces atomiques du plasma. La durée de vie des niveaux atomiques associés à ces transitions n'étant pas infinie, le principe d'incertitude de Heisenberg implique une dispersion spectrale de l'intensité lumineuse émise autour de la longueur d'onde centrale. On parle d'« élargissement naturel » de la raie qui conduit à un profil d'intensité lorentzien [94]. Cet élargissement naturel n'est néanmoins pas la seule cause d'élargissement de la raie atomique. Il est généralement petit devant l'élargissement Doppler dû à l'agitation thermique des atomes ou ions émetteurs et devant l'élargissement collisionnel provoqué par l'interaction de l'émetteur

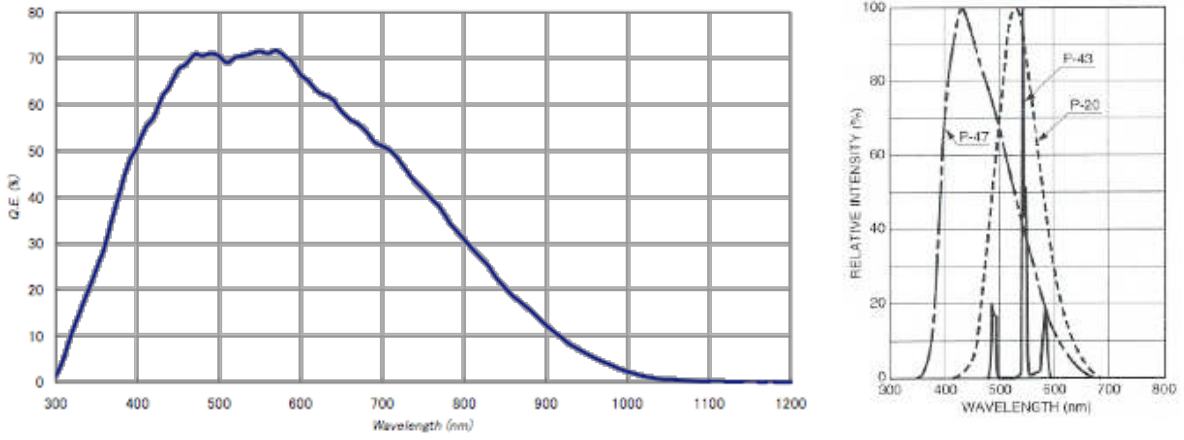


FIGURE 2.14 – A gauche, efficacité quantique de la caméra. A droite, spectre d'émission de l'écran de phosphore employé dans notre montage (P-43).

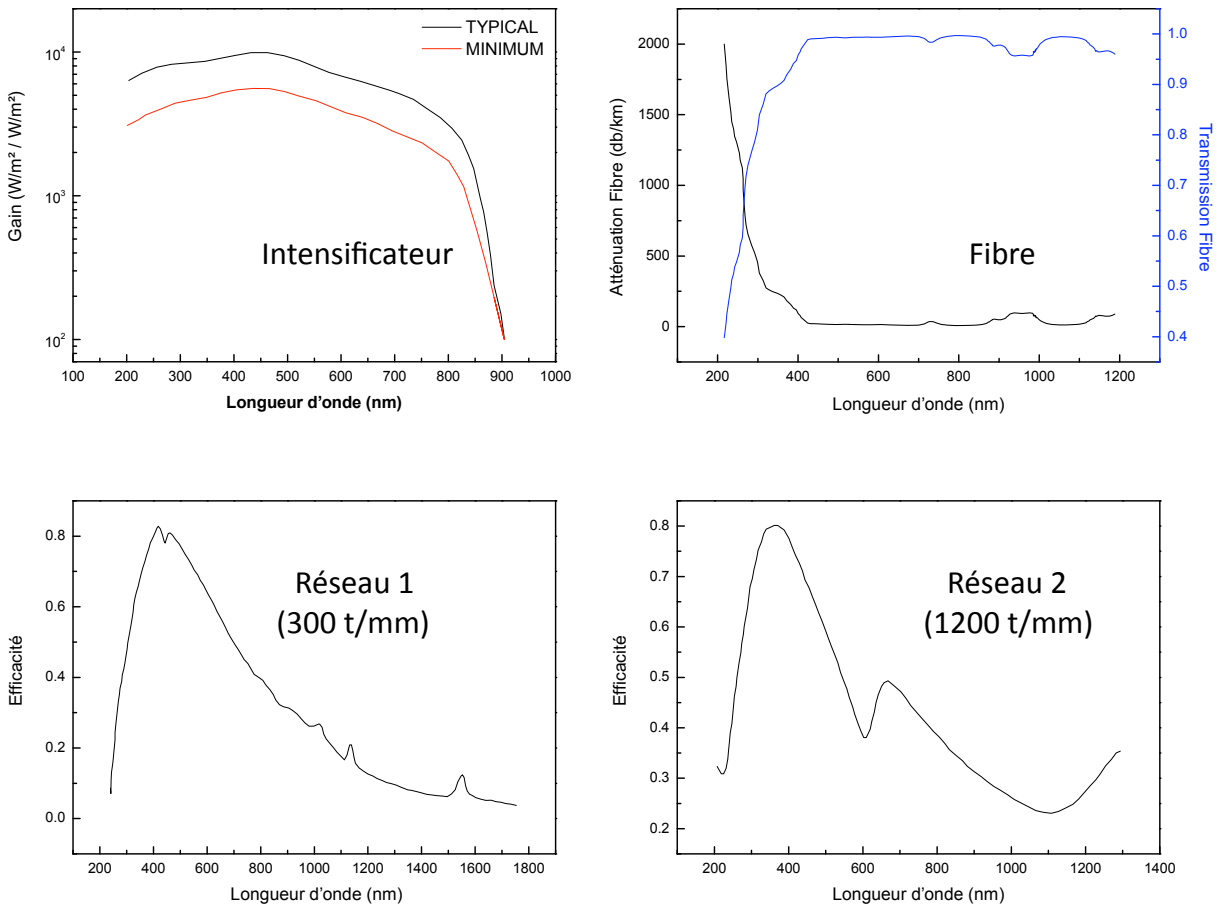


FIGURE 2.15 – Courbes d'efficacité des différents éléments de la chaîne d'acquisition.

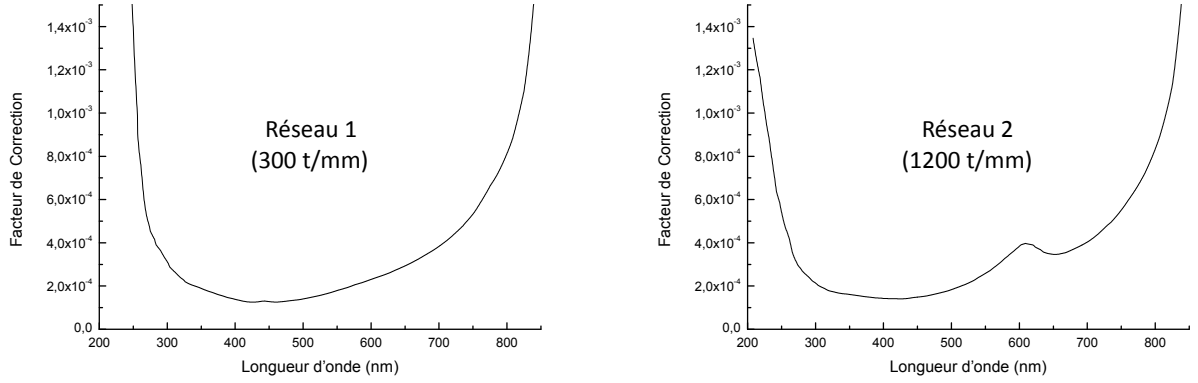


FIGURE 2.16 – Courbes des facteurs d’efficacité de la chaîne d’acquisition pour les deux réseaux, 300 traits par mm à 422 nm (réseau 1) et 1200 traits par mm (réseau 2).

avec les particules environnantes (atomes neutres, ions ou électrons) [94, 108]. Pour l’émission des plasmas induits par ablation laser, l’élargissement collisionnel est dominé par l’interaction avec les particules chargées qui produit une décomposition des niveaux et un élargissement spectral de l’émission. Ceci conduit à ce que l’on nomme l’ « élargissement Stark » [108, 116]. L’élargissement Doppler conduit à un profil de raie gaussien tandis que l’élargissement Stark entraîne la décomposition des raies et leur confère un profil lorentzien. Si l’ensemble de ces effets contribue à l’élargissement de la raie, son profil peut être décrit par le profil composé (convolution des profils gaussien et lorentzien) dit « profil de Voigt » [94]. Dans le cas des plasmas d’ablation laser, il est communément admis que l’élargissement Stark est la cause principale d’élargissement des raies atomiques [108, 116]. Nous assimilerons donc dans la suite, les profils des raies atomiques à des distributions de Lorentz qui s’écrivent :

$$f(x) = I_l \left[ \frac{\sigma_l^2}{(x - x_0)^2 + \sigma_l^2} \right] \quad (2.25)$$

avec  $x_0$  la position du centre du profil,  $I_l$  son amplitude (ou sa hauteur) et  $\sigma_l$  sa mi-largeur à mi-hauteur (Half-Width at Half Maximum HWHM). Pour étudier les lignes atomiques des spectres, nous réalisons un « fit » du signal par la méthode des moindres carrés implémentée dans le logiciel « Origin ». Nous déterminons ainsi les trois paramètres  $x_0$ ,  $I$  et  $\sigma_l$ . L’analyse de l’intensité d’une transition se fait par le calcul de l’aire de la distribution Lorentzienne qui lui correspond. Dans la suite du manuscrit, les intensités rapportées seront toujours les valeurs de l’intégrale de la distribution Lorentzienne associées aux lignes étudiées. Très souvent ces valeurs seront normalisées afin de faciliter la comparaison des comportements de raies d’intensité absolue différente.

En complément du dispositif d'étude spectroscopique de l'émission optique du panache d'ablation détaillé dans ce paragraphe, nous avons utilisé un système d'imagerie directe de l'émission optique qui est décrit dans le paragraphe suivant.

### 2.4.2 Imagerie directe de l'émission optique du panache d'ablation

L'information spectrale extraite de l'émission optique du plasma par la mise en œuvre des moyens décrits au paragraphe précédent ne permet pas d'avoir une vision globale du plasma pour caractériser son comportement lors de l'expansion. Pour réaliser une étude du comportement spatio-temporel de la lumière émise par le panache d'ablation, nous avons positionné la caméra rapide ICCD à la place du système de collection de la lumière (lentille + fibre optique) pour l'analyse spectroscopique (figure 2.12). La caméra est associée à un objectif Visible (Nikon de focale 50 mm, d'ouverture  $f/1.2$  et de largeur spectrale 400 - 800 nm) et un objectif Ultra-Violet / Visible (Hamamatsu de focale 50 mm, d'ouverture  $f/3.5$  et de largeur spectrale 200 - 800 nm). Le procédé de synchronisation et d'acquisition est le même que celui employé au paragraphe précédent (figure 2.13) et permet la réalisation de photographies du panache d'ablation à un instant  $t$  après l'impact laser avec une durée d'acquisition  $\delta t$  et sommées sur un nombre  $N$  de tirs. En fonction des conditions énergétiques de l'irradiation et des paramètres temporels de l'acquisition, l'amplification de l'intensificateur et le nombre  $N$  d'événements sommés sont définis pour obtenir un rapport signal sur bruit élevé.

L'imagerie directe et l'analyse spectroscopique de l'émission optique du panache d'ablation fournissent des informations sur les caractéristiques de l'ablation laser qui sont utilement complétées par une analyse des couches minces élaborées par collection de la matière ablatée sur un substrat. Ces couches sont étudiées grâce aux différents moyens de caractérisations « ex-situ » présentés au cours du paragraphe suivant.

## 2.5 Moyens de caractérisations « Ex-situ »

De nombreuses informations peuvent être extraites de l'analyse « Ex-situ » des éléments mis en jeu dans les expériences (cibles et couches minces). Un microscope optique LEICA FTM 200 équipé d'une caméra couleur digitale DFC 320 permet de réaliser toutes les études préliminaires, ainsi que l'évaluation des surfaces ablatées sur les cibles. En plus de cet outil polyvalent, nous avons à notre disposition plusieurs outils plus spécifiques pour réaliser l'étude des caractéristiques des cibles ou des films minces : un profilomètre (ALTISURF 500) pour la mesure de l'épaisseur des films ou du volume des cratères d'ablation, un microscope électronique à balayage pour les études de morphologies à petite échelle et enfin un dispositif de diffraction des rayons X (dans le cadre d'une collaboration avec l'Ecole Centrale de Lyon).

### 2.5.1 Profilométrie

Pour l'étude de l'épaisseur des films et des volumes ablatés, nous avons utilisé un profilomètre ALTISURF 500 commercialisé par la société Cotec. Il est équipé de deux sondes distinctes :

- un capteur haute résolution de lumière blanche.
- un capteur mécanique muni d'une pointe diamant (capteur inductif).

Le capteur de lumière blanche utilise la focalisation d'un faisceau de lumière blanche sur la surface à mesurer par une lentille qui, du fait des aberrations chromatiques associées, agit comme un prisme et focalise les composantes de différentes longueurs d'onde à des hauteurs différentes mais fixes. Un spectromètre CCD capte le signal réfléchi par la surface et détermine quelle composante est la plus intense, c'est à dire quelle composante est focalisée sur la surface le plus précisément. Cette sonde convertit donc la hauteur en couleur analysée par le spectromètre qui fournit le signal traitable numériquement. Le capteur inductif permet, quant à lui, de transformer les variations de hauteur en variations de tension par le mouvement d'un aimant, solidaire de la pointe, placé au sein d'une bobine.

Quel que soit le type de sonde employé, des platines de translation supportant l'échantillon à mesurer sont utilisées pour réaliser un balayage de la surface à étudier par la sonde choisie. On peut ainsi réaliser la mesure de l'épaisseur des films par le principe de « différence de marche ». En effet, le substrat est maintenu sur le porte-substrat par plusieurs vis qui jouent le rôle de masque pendant le processus de dépôt laissant des zones du substrat libres de toute matière déposée. La mesure de la différence de hauteur entre la zone du dépôt et la partie protégée du substrat permet de déduire l'épaisseur de la couche mince. Le profilomètre autorise donc la réalisation de profil pour la mesure d'épaisseur des films mais aussi l'analyse de surface à échelle moyenne par association de profils successifs. Néanmoins, l'analyse de la topographie de la surface à une échelle sub-micrométrique nécessite l'utilisation d'outils plus perfectionnés comme le microscope électronique à balayage (MEB).

### 2.5.2 Microscopie électronique à balayage

Nous disposons au laboratoire d'un microscope électronique à balayage (MEB) « Nova NanoSEM » produit par l'entreprise FEI permettant de réaliser des images de structures à petites échelles avec une grande profondeur de champ. La microscopie électronique est basée sur l'excitation de la surface l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés générant l'émission d'autres électrons et de photons. Une partie du faisceau est aussi retro-diffusé par les atomes de la surface. Les électrons émis ou rétro-diffusés sont alors collectés et fournissent des informations sur le matériau à l'étude. Le microscope est constitué par 4 éléments principaux :

- une source d'électrons.
- un système de lentilles.
- une unité de balayage.
- une unité de détection.

Le faisceau d'électrons est produit par un canon à effet de champ (Field Emission Gun FEG) Schottky et d'une anode entre lesquels on applique une différence de potentiel importante ( $> 4.5$  kV). Par « effet de pointe », un champ électrique très intense est produit à l'extrémité de la cathode ( $\sim 10^7$  V/m). Le faisceau d'électrons est alors généré par effet tunnel puis mis en forme par un système de bobines électromagnétiques et électrostatiques. Le faisceau est ainsi focalisé à la surface de l'échantillon et des bobines de balayage synchronisées avec les unités de détections permettent l'imagerie de zones étendues. Le microscope propose deux types de focalisation : une focalisation classique permettant de travailler en haute résolution et un mode d'immersion pour lequel les électrons sont focalisés directement sur la surface de l'échantillon par un jeu de bobines supplémentaires. On parle alors d'observations en Ultra Haute Résolution. Enfin pour les échantillons isolants ou peu résistants aux basses pressions, le MEB peut fonctionner sous vide partiel avec un environnement d'eau déminéralisée. Les capteurs constituant les unités de détection du microscope sont de trois types correspondant aux produits de l'interaction du faisceau avec la surface que l'on souhaite observer.

D'une part, on peut réaliser des images de la surface à partir des électrons émis par le matériau sous l'effet faisceau incident (ou électrons secondaires). En effet, les électrons ainsi produits proviennent d'une zone très restreinte (résolution maximum de 1 nm pour un grossissement de 300000 en mode immersion Ultra Haute résolution) de la surface de l'échantillon. Pour une tension d'accélération constante, leur nombre ne dépend que de l'angle entre la surface et le faisceau (plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante). Le détecteur enregistre cet effet de contraste topographique permettant de former une image de la morphologie de la surface.

Il est d'autre part possible d'obtenir des informations à partir des électrons primaires du faisceau incident qui sont rétro-diffusés par le matériau. Ces électrons proviennent d'une zone de l'échantillon plus large que les électrons secondaires, mais le taux de rétro-diffusion dépend du numéro atomique des atomes de la zone imagée. Ce type d'observation permet de construire une cartographie de la composition chimique de la surface du matériau étudié (les zones composées d'atomes avec de  $Z$  élevés sont plus brillantes que les zones occupées par des atomes légers).

Enfin, on peut analyser l'énergie des photons X produits par la désexcitation de la surface du matériau soumis au faisceau d'électrons primaires. Ces transitions de désexcitation sont caractéristiques de la composition du matériau. En analysant le spectre des ces photons, on peut déduire les éléments composants la zone irradiée et produire une cartographie des éléments avec toutefois une résolution spatiale moins bonne que pour l'observation par électrons secondaires ou rétro-diffusés.

### 2.5.3 Diffraction de rayons X

L'analyse de la structure cristallographique des couches minces réalisées dans cette étude est menée par Stéphane Valette dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon. Le système de diffraction utilisé est



constitué d'un générateur de rayons X (avec une cible de cuivre) de la société Bruker AXS équipé d'un détecteur solide de type diode de silicium PIN. L'utilisation d'une telle diode permet d'atteindre une très grande résolution autorisant la séparation de la raie  $K_\alpha$  et de la raie  $K_\beta$  du cuivre sans avoir besoin d'un monochromateur. De plus, ce type de détecteur accepte des rayonnements X très intenses, jusqu'à 50000 coups par seconde avec une réponse linéaire sur toute l'échelle de comptage. Le système de refroidissement de la diode par effet Pelletier permet de limiter l'encombrement et la masse du système. La tension d'accélération du tube à RX est fixée à 30 kV et l'intensité à 15 mA. La radiation utilisée est la raie  $K_\alpha$  du cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1.540598 Å. La résolution sur l'angle de déviation du faisceau de rayons X est  $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ . La particularité du dispositif employé ici est de pouvoir fonctionner en montage non-symétrique, encore appelé « incidence rasante ». Cette fonctionnalité permet, d'une part, l'analyse des couches minces, et d'autre part une discrimination en profondeur.

Après avoir présenté ci-dessus l'ensemble des outils expérimentaux mis en jeu dans ce travail, nous allons maintenant décrire les moyens d'investigations numériques impliqués. Cela fait l'objet du paragraphe suivant qui va présenter l'outil numérique d'optimisation des formes temporelles des impulsions laser par algorithme évolutionnaire ainsi que les simulations numériques de l'interaction laser-matière.

## 2.6 Moyens d'investigations numériques

Les outils numériques employés dans ce travail sont de deux types. Le premier est un programme de traitement en temps réel des données issues des mesures expérimentales dans le but de définir une forme temporelle optimisée pour un objectif particulier. Le second est un code hydrodynamique de simulation de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde qui fournit de précieuses informations sur les mécanismes d'ablation.

### 2.6.1 Optimisation par algorithmes génétiques

La mise en forme temporelle d'impulsions femtosecondes est devenue ces dernières années, un outil de contrôle des processus induits lors de l'interaction du laser avec un matériau cible. Quelques études rapportent l'utilisation de la mise en forme temporelle pour l'élaboration de couches minces de « Diamond-like » carbon [29] ou de carbure de silicium [30]. Récemment, la mise en forme temporelle a été utilisée pour la régulation du plasma dans des applications de spectroscopie de l'émission optique du plasma induit par impulsion laser femtoseconde (LIBS) suggérant un contrôle potentiel à travers des formes temporelles complexes [26,28]. L'interaction entre les impulsions laser femtosecondes et la matière étant très complexe, il est difficile de définir a priori des formes temporelles menant à un résultat donné. Afin de dépasser la définition analytique du problème, nous utilisons un algorithme « génétique » de recherche de solution utilisant la notion de « sélection naturelle » développée par Charles Darwin au XIX<sup>e</sup> siècle. Ce type d'algorithme a déjà été utilisé par R. S. Judson et H. Rabitz [31] pour des expériences de contrôle de molécules par mise en forme temporelle d'impulsions laser femtoseconde. Il est basé sur une procédure d'évaluation des solutions couplée à des mécanismes d'évolution des solutions mimant les mécanismes d'évolution des espèces. Le choix des critères d'évaluation reflète l'objectif visé. La figure 2.17 illustre le fonctionnement de l'algorithme. Une population initiale d'individus est générée (en l'occurrence, un groupe de formes temporelles) et évaluée. Les meilleurs individus sont utilisés (sélection) afin d'engendrer, par le biais de propagateurs génétiques, une nouvelle population de solutions à tester. L'algorithme répète cette procédure jusqu'à l'obtention d'une solution acceptable. L'ensemble du logiciel est intégré sous Labview.

L'algorithme utilisé est basé sur des travaux de R. Stoian et A. Mermillod-Blondin [39]. La population initiale est généralement produite de façon aléatoire, mais si l'on possède des données sur le problème, on peut générer une première population suivant ces informations. Il est par ailleurs possible d'intégrer à la population de départ des individus arbitraires ou issus d'autres optimisations. On insère souvent, par exemple, un individu correspondant à l'impulsion femtoseconde non-modifiée (point de départ à partir duquel l'on cherche à améliorer les procédés). Un individu ne correspond pas seulement à une forme temporelle d'impulsion, mais comprend aussi ses caractéristiques d'évolution et la quantification de son adaptation aux contraintes de l'optimisation. C'est en effet un tableau unidimensionnel de nombres réels que l'on peut écrire :

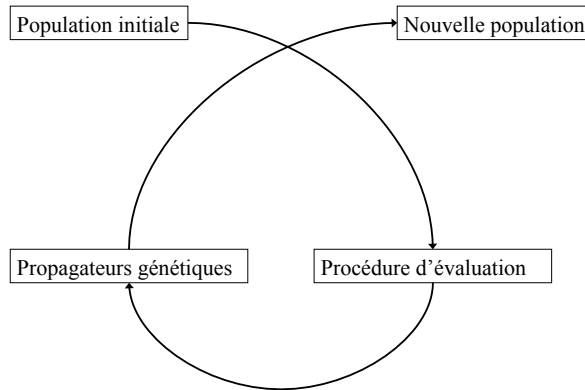


FIGURE 2.17 – Principe d'un algorithme génétique

$$\langle g_1, \dots, g_n, m_1, \dots, m_n, f \rangle = \langle \bar{g}, \bar{m}, f \rangle \quad (2.26)$$

avec  $\bar{g}$  le chromosome composé de  $n$  gènes,  $\bar{m}$  les pouvoirs de mutation (« ou variabilité ») de chaque gène et  $f$  l'évaluation de l'adaptation de l'individu. Le chromosome de l'individu représente le codage de la forme temporelle de l'impulsion laser ou plus exactement du masque de phase appliquée à celle-ci. Comme nous l'avons décrit précédemment, le dispositif de mise en forme temporelle s'appuie sur un champ de 640 pixels de cristaux liquides. L'indice de réfraction de chaque cellule dépend de la tension appliquée. Les gènes spécifient la valeur de la tension à appliquer sur chaque cellule. L'algorithme manipule des chromosomes de 640 gènes. Chaque gène est traité comme un réel tel que  $0 \leq g_i < 1$  avant d'être transformé en entier 12-bits pour piloter le SLM.

L'évaluation de chaque individu  $f$  (ou « fitness ») est un nombre scalaire réel qui reflète le résultat de la procédure d'évaluation. Cette procédure est propre à chaque optimisation et sa définition est un élément critique vis à vis de l'efficacité de l'algorithme. Dans notre cas, l'évaluation d'un individu s'appuie sur l'acquisition d'une partie du spectre de l'émission optique du plasma généré par l'impulsion de forme temporelle définie par le chromosome de l'individu. La définition particulière de  $f$  dépend du but de l'optimisation et sera précisé dans la suite chaque fois que nécessaire. Quoi qu'il en soit, la procédure d'évaluation permet d'assigner une valeur de fitness  $f$  à chaque individu de la population. Les individus sont alors ordonnés suivant leur valeur de  $f$  et les  $s$  meilleurs (ceux ayant les  $s$  valeurs de  $f$  les plus élevées) sont désignés comme « survivants » et sont conservés intacts dans la génération suivante tandis que les  $p$  meilleures solutions sont utilisées pour engendrer le reste de la population de la génération.

On les nomme « parents ».  $s$  et  $p$  sont des paramètres à définir compte tenu du contexte de l'optimisation.

La nouvelle population est composée des survivants non-modifiés et de nouveaux individus obtenus par mélange (opérateur de croisement) ou par modification (opérateur de mutation) des  $p$  individus sélectionnés parmi la population précédente. L'opérateur de croisement agit sur un couple de deux parents pris au hasard et génère deux descendants par transmission aléatoire équiprobable de chaque couple  $(g_i, m_i)$  à l'un ou l'autre des descendants. Le croisement permet de combiner les individus sélectionnés. L'opérateur mutation permet d'introduire de nouveaux gènes et de faire évoluer la variabilité  $\bar{m}$ . Il est composé de deux fonctions. La première multiplie un gène choisi aléatoirement par le facteur de mutation  $f_m$  (défini par l'utilisateur avec  $f_m > 0.5$  pour assurer la convergence de l'algorithme et  $f_m < 1$  pour respecter l'intervalle de définition du gène). La seconde fonction génère du bruit pour chaque gène et définit un nouveau gène :

$$g'_i = g_i + m_i \cdot \Gamma(r, y) \quad (2.27)$$

où  $\Gamma$  est une variable aléatoire scalaire avec la fonction de répartition :

$$p(\Gamma) = y \sqrt{\frac{-2 \log(r)}{r}}, \quad r \in ]0; 1[ \quad (2.28)$$

avec  $y$  un nombre aléatoire équiprobable dans l'intervalle  $[-1; 1]$ . La variabilité (initialement fixée à  $m_0$ ) évolue également sous l'action de l'opérateur mutation. La mutation de la variabilité d'un gène est conditionnée par le taux d'apprentissage  $\zeta$  défini comme la proportion de la population dont le fitness a augmenté par rapport à la population précédente. On a l'évolution suivante :

$$m'_i = m_i \cdot \alpha_g \text{ avec } \alpha_g = \begin{cases} pm & \text{si } \zeta < \zeta_{ref} \\ fm & \text{si } \zeta > \zeta_{ref} \end{cases} \quad (2.29)$$

avec  $pm$  et  $fm$  deux paramètres définis par l'utilisateur pour obtenir respectivement une faible ou une forte mutation.  $\zeta_{ref}$  est fixé par l'utilisateur et correspond au taux moyen d'apprentissage que l'on souhaite obtenir. Si l'optimisation progresse rapidement ( $\zeta > \zeta_{ref}$ ), l'algorithme va élargir son espace de recherche en augmentant l'amplitude des mutations. Ceci permet d'éviter, dans une certaine mesure, la convergence de l'optimisation sur une solution locale.

L'algorithme effectue des itérations de la boucle illustrée dans la figure 2.17 dans le but de générer des individus qui sont le plus en accord possible avec les contraintes définies dans la procédure d'évaluation. La table 2.2 extraite de [39] donne des valeurs typiques des différents

Paramètres	Valeurs
Nombre d'individus recyclés	1
Taille de la population initiale	15
Nombre de descendants	30
Nombre de survivants ( $s$ )	1
Variabilité initiale ( $m_0$ )	0.003
Taux d'apprentissage moyen ( $\zeta_{ref}$ )	0.3
Facteur de faible mutation ( $pm$ )	0.7 - 0.8
Facteur de forte mutation ( $fm$ )	1.2 - 1.3
Facteur de mutation ( $f_m$ )	0.9

TABLE 2.2 – Valeurs typiques des paramètres accessibles à l'utilisateur (extraite de [39]).

paramètres définissables par l'utilisateur. On considère que l'optimisation est terminée lorsque l'augmentation de  $f$  montre une saturation et/ou quand la diversité de la population devient trop faible, c'est à dire quand la moyenne des fitness de tous les individus de la population et les fitness du meilleur et du moins bon individu sont significativement proches (écart inférieur à 5-10 %). Il est important de remarquer ici que la forme temporelle obtenue à l'issue de l'optimisation n'est pas dans l'absolu *LA MEILLEURE* solution, mais la solution la plus adaptée que l'algorithme peut fournir compte tenu du contexte de l'optimisation.

### 2.6.2 Simulation de l'interaction

Afin d'apporter un éclairage fondamental aux différentes observations expérimentales de ce travail, nous présenterons plusieurs résultats de simulations numériques réalisées par Jean-Philippe Colombier à partir du code hydrodynamique ESTHER développé en collaboration avec le CEA et appliqué spécifiquement à l'étude du comportement des matériaux en réponse à une excitation ultra-brève [38]. L'approche de la dynamique des fluides, basée sur le formalisme lagrangien et des équations d'états multi-phases, est particulièrement adaptée à la simulation de la déformation du matériau sous l'action de la pression induite par le laser et à la prédiction des trajectoires complexes dans l'espace des phases représentant l'évolution de la matière irradiée avant et après que l'état d'équilibre entre les électrons et les ions soit totalement effectif. Le comportement hors-équilibre des électrons et des ions est décrit à travers le modèle à deux températures. Le code permet ainsi de suivre l'évolution de la matière irradiée de l'état solide à celui de plasma dans un même cadre de description.

L'absorption de l'énergie électromagnétique est implémentée dans le code ESTHER à travers un chauffage du solide en plusieurs étapes. Dans un premier temps, la résolution de l'équation d'onde de Helmholtz pour l'amplitude complexe du champ électrique  $E$  de fréquence  $\omega$  :

$$\Delta E - \nabla \nabla E + \left( 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(T, \rho) \right) \frac{\omega^2}{c^2} E = 0 \quad (2.30)$$

avec  $\sigma(T, \rho)$  la conductivité complexe (la permittivité relative étant supposée égale à 1 pour un métal), permet de déterminer le champ électromagnétique dans la zone illuminée par le laser. L'énergie électromagnétique incidente est alors absorbée par les électrons de conduction (absorption intra-bande) suivant les fréquences de collisions décrites par le modèle de Drude. L'énergie est alors stockée dans le système électronique et redistribuée par les collisions électron - électron umklapp. Les collisions directes électron - électron, électron - ion et électron phonon déterminent la thermalisation du système avec en particulier les collisions électron - phonon qui contribuent au chauffage du réseau cristallin. L'impact de l'absorption de l'énergie électromagnétique sur les propriétés optiques est pris en compte pas à pas afin de reproduire de façon réaliste le couplage énergétique entre le laser et le matériau. Le modèle à deux températures décrit le transport thermique de l'énergie par les électrons et son transfert au réseau. L'irradiation en régime ultra-bref avec le découplage qui lui est associé entre les températures électronique et ionique, nécessite l'introduction de paramètres électroniques spécifiques. Il est donc supposé que les électrons libres obéissent à une distribution thermique pendant l'interaction et la distribution de Fermi-Dirac est utilisée pour déterminer les propriétés électroniques (énergie, pression et capacité calorifique) en fonction de la densité et de la température. Ces paramètres autorisent l'écriture des équations hydrodynamiques sous leur forme lagrangienne, non seulement pour le système ionique, mais en prenant en compte la contribution du système électronique :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} &= -p_e \frac{\partial V}{\partial t} & \frac{\partial \epsilon_i}{\partial t} &= -p_i \frac{\partial V}{\partial t} \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial t}(p_e + p_i) & \frac{\partial V}{\partial t} &= \frac{\partial u}{\partial m} \end{aligned} \quad (2.31)$$

avec  $u$  la vitesse du fluide,  $m$  sa masse,  $V$  le volume spécifique et  $p_e$ ,  $\epsilon_e$ ,  $p_i$ ,  $\epsilon_i$  les pressions et énergies spécifiques des électrons et des ions. Ces équations sont couplées aux équations d'états multi-phases représentant le matériau étudié afin de reproduire l'évolution de celui-ci suite à une irradiation laser. Les simulations fournissent alors notamment les trajets thermodynamiques de la matière à travers la pression, la densité et la température (après thermalisation des sous-systèmes électronique et ionique) en intégrant les effets éventuels reliés au régime hors-équilibre des premiers instants de l'irradiation. Un large spectre d'état est accessible par les simulations de ce code et il a en particulier permis de montrer l'amplification de l'absorption optique sur l'échelle de temps de la picoseconde causée par une augmentation de la température ionique

qui favorise les collisions électron-phonon et électron-ion [117] ainsi que l'importance de la contribution électronique dans la modélisation de l'évolution du matériau irradié.

### 3.1 Introduction

Le dispositif expérimental décrit précédemment permet une caractérisation du phénomène d'ablation laser basée sur l'étude de l'émission optique du plasma et des caractéristiques des couches minces résultant du dépôt sur un substrat des éléments ablatés. Le système d'irradiation, fournissant des impulsions laser de structure temporelle contrôlée (d'une impulsion gaussienne de durée  $\sim 150$  fs à une distribution étalée sur 14 ps), autorise l'investigation de la réponse de l'ablation en régime femtoseconde à une mise en forme temporelle du dépôt énergétique. Ces études sont encadrées par deux types d'objectifs :

- l'analyse du comportement de la matière éjectée permet d'explorer les mécanismes d'ablation d'un point de vue fondamental. En particulier, l'étude de la réponse des mécanismes d'éjection de matière à la mise en forme temporelle des impulsions laser élargit le cadre d'interprétation de l'ablation en régime femtoseconde. En effet, l'échelle temporelle du couplage de l'énergie laser incidente est agrandie de façon progressive (par contraste avec l'emploi de plusieurs laser délivrant des impulsions de durées différentes). De plus, le même dispositif est utilisé pour explorer l'effet de différentes formes temporelles des impulsions (impulsions gaussiennes, double impulsions ou formes plus complexes).
- la maîtrise du comportement de la matière éjectée présente des intérêts applicatifs importants. En effet, le contrôle des éléments ablatés et de leurs caractéristiques est fondamental pour les applications de dépôt par laser impulsif (PLD). En particulier, la proportion d'espèces ionisées au sein du plasma constitue un paramètre critique pour l'élaboration de couches minces composées (oxydes, nitrures, ...) [18, 108, 118]. De plus, la régulation de l'excitation de la fraction gazeuse de la matière ablatée ouvre des perspectives pour les applications de spectroscopie de l'émission optique du plasma (LIBS).



Nous avons choisi de réaliser sur l’aluminium la première série d’expériences sur la réponse de l’ablation en régime femtoseconde à une mise en forme temporelle des impulsions laser. Ce matériau étant un métal, ses propriétés d’absorption de l’énergie laser incidente sont bien établies. Il fait de plus l’objet d’un grand nombre d’études. Ceci permet d’accorder un grand degré de confiance aux simulations numériques de l’ablation de ce matériau et en fait un bon candidat pour la mise en fonction du dispositif développé dans le cadre de ce travail et décrit dans le chapitre 2. En particulier, le spectre d’émission de l’aluminium est bien établi [119] ce qui nous permet d’avoir une bonne référence pour évaluer la qualité de nos observations expérimentales de l’émission optique du plasma. De plus, l’ablation de l’aluminium en régime femtoseconde a été caractérisée avec une gamme étendue de conditions expérimentales [8–10, 99, 120, 121] et modélisée par différentes méthodes numériques [12, 85, 122–124]. Cela fait de l’aluminium un matériau attractif pour nos premières investigations car les résultats produits s’intégreront dans une structure de connaissances théoriques et expérimentales déjà consistante.

La complexité de l’ablation de l’aluminium (comme des autres matériaux) en régime femtoseconde a été mise en évidence par l’étude du panache d’ablation initialement par spectroscopie de masse à temps de vol [8], puis par l’étude spectroscopique résolue en temps de l’émission optique des espèces éjectées [9, 99]. En effet, bien que l’analyse de l’ablation en régime femtoseconde soit, dans une certaine mesure, simplifiée par l’absence d’interaction entre le faisceau laser et le panache d’ablation, il s’avère que l’ensemble de la matière éjectée est distribuée en composantes de différentes vitesses (comme nous l’avons déjà abordé au chapitre 1 paragraphes 1.4 et 1.5.2). On observe tout d’abord la fraction totalement atomisée de la matière ablatée constituée d’atomes d’aluminium neutres et d’ions qui s’étend à des vitesses de l’ordre de  $10^4$  m/s. L’émission optique de cette composante est constituée de nombreuses lignes spectroscopiques étroites associées aux différentes transitions électroniques possibles des éléments atomisés. A travers l’étude de ce type d’émission, Moreau *et al.* [10] ont montré que la fluence laser de l’irradiation influençait la densité et la température du plasma produit. Pour une fluence proche du seuil d’ablation, la faible densité du plasma produit conduit à une distribution des vitesses Maxwellienne limitée au demi-espace, caractéristique d’un nombre de collisions réduit. Lorsque la fluence augmente les vitesses sont mieux décrites par une distribution Maxwellienne non-tronquée révélatrice d’une fréquence de collision plus importante et l’on observe la formation d’une zone de Knudsen au voisinage de la surface ablatée (zone de thermalisation du panache par collisions). A la suite de cette composante atomisée, on détecte une composante plus lente ( $\sim 10^3$  m/s) constituée de nanoparticules (de rayon maximum de l’ordre de la centaine de nanomètres) et présentant un rayonnement de type corps noir. Enfin, une dernière partie de la matière est ablatée sous la forme de gouttes liquides ou d’escarbilles solides (tailles de l’ordre de 500 nm à plusieurs microns).

Afin de déterminer les mécanismes physiques pouvant conduire à une telle distribution de la matière dans la panache d’ablation, des études numériques ont été réalisées en s’appuyant sur des modélisations de dynamique moléculaire [54, 85, 124, 125] ainsi que sur des codes hydrodynam-

miques [12,122,123]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'importance du confinement de la chaleur et du stress portant les différentes couches de matière ablatée dans des conditions thermodynamiques extrêmes. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 1, les couches superficielles sont directement transformées en plasma en suivant un trajet d'expansion à une température supérieure à la température critique. Les couches plus profondes peuvent conduire à l'éjection d'une mixture de gaz et de liquide par différents mécanismes (pour des zones de plus en plus profondes) : fragmentation du fluide sur-critique, décomposition au voisinage du point critique et explosion de phase du liquide métastable. Ces mécanismes sont associés à la production de la seconde composante du panache formée de nanoparticules. Enfin, pour les fluences très voisines du seuil d'ablation ou pour les couches les plus profondes, les conditions extrêmes de pression peuvent conduire à la formation de cavités dans le solide et induire une fracture du matériau suivie de l'éjection de matière sous forme solide. On parle de spallation ou d'écaillage. L'implication de différents mécanismes d'ablation autorise d'envisager une possible maîtrise des produits de l'ablation en régime femtoseconde par une modification des caractéristiques de l'irradiation. En particulier, l'aluminium a fait l'objet de quelques études de l'impact d'une mise en forme temporelle des impulsions lasers avec des distributions étirées sur l'échelle picoseconde [115,126] et des doubles impulsions femtosecondes avec un délai variable [27,127]. Colombier *et al.* [82] ont également réalisé une optimisation du couplage énergétique entre le faisceau laser femtoseconde et une cible d'aluminium en utilisant une procédure adaptative basée sur la caractérisation des produits de l'ablation par spectrométrie de masse à temps de vol.

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats sur l'étude du comportement du panache d'ablation laser en fonction de la mise en forme temporelle des impulsions ainsi que sur l'optimisation des formes temporelles par un algorithme évolutionnaire couplé à l'analyse spectroscopique de l'émission optique du plasma (décrit chapitre 2). Une partie de ces résultats a été publiée dans la revue « Applied Surface Science » [128] (article joint en Annexe A). Après une brève étude préliminaire du comportement de l'ablation de l'aluminium en régime femtoseconde, nous présenterons l'évolution de l'émission des transitions de l'aluminium neutre (Al-I) et de l'aluminium ionisé une fois (Al-II) avec diverses formes temporelles « classiques » correspondant à un étalement temporel des impulsions femtosecondes ou une séparation en double impulsion. Ces observations nous permettront d'évaluer la dynamique de la réponse des différentes caractéristiques du plasma et de définir, sur cette base, les éléments susceptibles d'être optimisés par l'algorithme évolutionnaire. Nous définirons trois procédures d'optimisation par algorithme génétique de la forme temporelle des impulsions afin de :

- favoriser l'émission ionique (Al-II) devant l'émission des atomes neutres (Al-I) à forte fluence ( $F \sim 10F_{th}$ ).
- favoriser l'émission ionique (Al-II) devant l'émission des atomes neutres (Al-I) à faible fluence ( $F \sim 2F_{th}$ ).

- favoriser l'émission de l'aluminium multichargé (Al-III) devant l'émission d'Al-II à forte fluence ( $F \sim 10F_{th}$ ).

Nous analyserons les conséquences de chaque optimisation sur l'ensemble de la matière éjectée avec une attention particulière consacrée à la formation de nanoparticules. Avec le support de simulations issues de la modélisation hydrodynamique décrite au chapitre précédent, nous tenterons alors de montrer l'influence de la distribution temporelle du dépôt de l'énergie laser sur les trajectoires thermodynamiques (dans un diagramme densité - température) représentant l'évolution de la matière et donc sur la balance entre les différents mécanismes d'ablation suscités.

## 3.2 Etude préliminaire du panache d'ablation de l'aluminium

Les travaux liés au plasma d'ablation d'aluminium ont été réalisés à partir de cibles d'aluminium pur à 99.0% (disques de 25 mm de rayon et de 1 mm d'épaisseur) commercialisées par Goodfellow. Les conditions expérimentales de l'acquisition (fluence laser  $F$ , délai et durée de l'acquisition  $t$  et  $\delta t$ , nombre d'impulsions  $N$  ...) seront données chaque fois que nécessaire. Plusieurs études rapportent l'analyse spectroscopique de l'émission optique d'un plasma d'ablation d'une cible d'aluminium généré par des impulsions femtosecondes [9, 10, 85, 99], mais les travaux de ce type sont généralement centrés sur une partie du spectre. Nous avons donc débuté nos expérimentations par une étude systématique des caractéristiques du spectre de l'émission optique du plasma dans la zone qui nous est accessible (i.e. 200 à 800 nm). Nous avons complété cette étude par une analyse de la géométrie de l'expansion du panache basée sur des photographies directes de l'émission optique du plasma avant de réaliser une caractérisation des couches minces produites par l'ablation laser en régime femtoseconde.

### 3.2.1 Caractérisation du spectre d'émission optique de l'aluminium en régime femtoseconde

Avant de tenter d'induire des modifications du comportement de l'émission du plasma d'ablation, il est nécessaire de caractériser le panache dans les conditions habituelles de fonctionnement du laser (i.e. avec des impulsions femtosecondes non mises en forme). Dans un premier temps, nous allons présenter les différentes raies spectroscopiques observées dans l'émission optique du plasma d'ablation. Nous exposerons ensuite une étude métrologique des résultats obtenus par spectroscopie optique d'émission, puis nous examinerons le comportement du panache d'ablation en fonction de la fluence laser.

#### 3.2.1.1 Spectre typique de l'émission optique du plasma d'ablation d'aluminium

Afin de collecter une intensité suffisante, un nombre arbitraire  $N$  d'impulsions est mis en jeu pour une acquisition et le temps d'intégration du signal après chaque impact laser est  $\delta t = 300$  ns. Dans ces conditions, le signal d'émission est maximum pour un délai  $t_{acq} = 100$  ns après l'interaction du laser avec la cible, avec une position du centre de la lentille de collection décalé de 3 mm par rapport à la surface de la cible. D'après [85], le plasma d'aluminium possède une vitesse d'expansion de l'ordre de  $10^4$  m.s<sup>-1</sup> pour une fluence de l'ordre du J/cm<sup>2</sup> (ordre de grandeur de notre étude). A mi-acquisition (250 ns), le plasma s'est donc étendu au-delà de la surface de la cible d'une distance de quelques millimètres. L'extension du plasma est donc réduite devant la zone d'acquisition (rayon de la lentille 12.5 mm).

L'intensité mesurée d'une raie dépend des caractéristiques de la transition atomique associée et des conditions de température et de densité de la zone émettrice du plasma (équations 1.15 et 1.16). Pour maintenir un rapport signal sur bruit acceptable, nous devons donc adapter les conditions d'acquisitions (principalement le nombre  $N$  d'impulsions par acquisition) en fonction

des raies observées et des conditions énergétiques de l'irradiation. En particulier, l'étude des raies émises par les éléments neutres et les transitions les plus probables de l'Al-II sera réalisée avec un nombre d'impulsions par acquisition  $N = 15$  alors que l'observation des transitions moins intenses d'Al-II et des raies d'Al-III ainsi que les investigations à faible fluence laser seront faites avec  $N = 45$ .

La figure 3.1 montre un spectre typique de l'émission optique du plasma d'aluminium généré par des impulsions femtosecondes ( $\sim 150$  fs) de fluence  $5.8 \text{ J/cm}^2$  ( $N = 15$ ). Les raies d'émission les plus intenses sont associées à l'état d'ionisation de l'élément dont elles proviennent. Ce spectre a été réalisé avec le réseau 1 (300 traits par mm centré à 422 nm). Les raies les plus intenses visibles sur le spectre de la figure 3.1 correspondent à l'émission d'atomes neutres d'aluminium (308.21, 309.27, 394.40, 396.15 nm). On remarque aussi des groupes de raies associés à des atomes d'aluminium ionisés une fois (centrés sur 358,7 et 623 nm) [119, 129]. La table 3.1 récapitule l'ensemble des raies étudiables pour une fluence de  $5.8 \text{ J/cm}^2$  (avec un astérisque pour les raies nécessitant 45 impulsions par acquisitions) et donne les paramètres qui leur sont associés [119, 129]. Ces raies sont représentées dans le diagramme Grotrian de la figure 3.2.

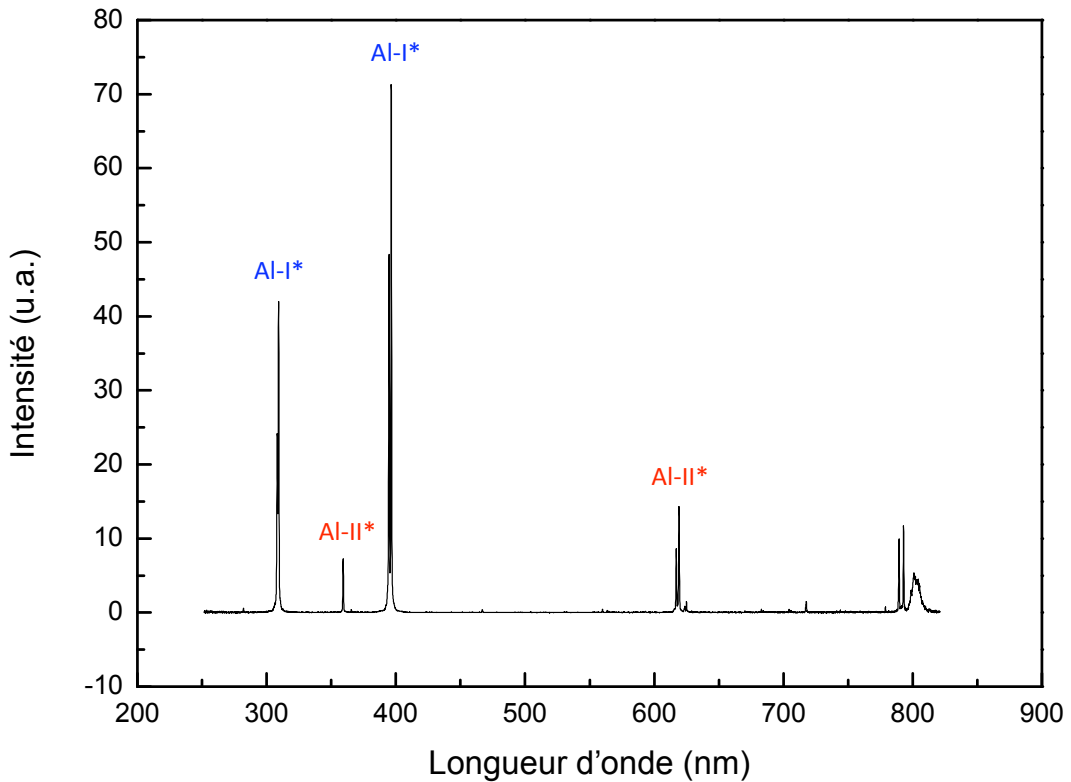


FIGURE 3.1 – Spectre typique de l'émission optique du plasma d'aluminium généré par des impulsions femtosecondes ( $\sim 150$  fs) de fluence laser  $5.8 \text{ J/cm}^2$  ( $N = 15$ ,  $t_{acq} = 100$  ns et  $\delta t = 300$  ns).

Espèce	Longueur d'onde (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	Config. , J i	$E_i$ (eV)	$g_i$	Config. , J k	$E_k$ (eV)	$g_k$
Al II (a)	281.7014	3.83 10 <sup>8</sup>	<sup>1</sup> P <sup>0</sup> , 1	7.420704	3	<sup>1</sup> S, 0	11.82197	1
Al II (b) *	290.3225		<sup>3</sup> S, 1	11.3166	3	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 1	15.5859073	3
	290.3718		<sup>3</sup> S, 1	11.3166	3	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 0	15.585202	1
Al I (c)	308.21529	6.3 10 <sup>7</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 1/2	0	2	<sup>2</sup> D, 3/2	4.0214834	4
Al I (d)	309.27099	7.4 10 <sup>7</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 3/2	0.0138938	4	<sup>2</sup> D, 5/2	4.0216499	6
	309.28386	1.2 10 <sup>7</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 3/2	0.0138938	4	<sup>2</sup> D, 3/2	4.0214834	4
Al II (e)	358.6557		<sup>3</sup> D, 3	11.84662	7	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 4	15.302545	9
	358.6708		<sup>3</sup> D, 2	11.84675	5	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 4	15.302545	9
	358.6811		<sup>3</sup> D, 1	11.84687	3	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 4	15.302545	9
	358.6912		<sup>3</sup> D, 3	11.84662	7	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 3	15.302185	7
	358.7068		<sup>3</sup> D, 2	11.84675	5	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 3	15.302185	7
	358.7165		<sup>3</sup> D, 3	11.84662	7	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 2	15.30194	5
	358.7309		<sup>3</sup> D, 2	11.84675	5	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 2	15.30194	5
	358.7450		<sup>3</sup> D, 1	11.84687	3	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 2	15.30194	5
Al III (f) *	360.1628	1.34 10 <sup>8</sup>	<sup>2</sup> D, 5/2	14.376737	6	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 3/2	17.818202	4
	360.1926	1.49 10 <sup>7</sup>	<sup>2</sup> D, 3/2	14.377021	4	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 3/2	17.818202	4
Al III (g) *	361.2356	1.5 10 <sup>8</sup>	<sup>2</sup> D, 3/2	14.377021	4	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 1/2	17.818268	2
Al II (h) *	364.9184	1.5 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 0	13.071346	1	<sup>3</sup> D, 1	16.467946	3
	365.1067	1.2 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 1	13.073079	3	<sup>3</sup> D, 1	16.467946	3
	365.1096	2.1 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 1	13.073079	3	<sup>3</sup> D, 2	16.467927	5
	365.4996	7.6 10 <sup>5</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 2	13.076728	5	<sup>3</sup> D, 1	16.467946	3
	365.5004	2.7 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 2	13.076728	5	<sup>3</sup> D, 3	16.467939	7
	365.5016	6.9 10 <sup>6</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 2	13.076728	5	<sup>3</sup> D, 2	16.467927	5
Al III (i) *	371.3123	2.27 10 <sup>8</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 3/2	17.818202	4	<sup>2</sup> S, 1/2	21.156334	2
Al I (j)	394.40058	4.93 10 <sup>7</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 1/2	0	2	<sup>2</sup> S, 1/2	3.142721	2
Al I (k)	396.15200	9.8 10 <sup>7</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 3/2	0.0138938	4	<sup>2</sup> S, 1/2	3.142721	2
Al III (l) *	447.9885		<sup>2</sup> F <sup>0</sup> , 5/2	20.781331	6	<sup>2</sup> G, 7/2	23.548130	8
	447.9971		<sup>2</sup> F <sup>0</sup> , 7/2	20.781408	8	<sup>2</sup> G, 9/2	23.548154	10
Al III (m) *	451.2565	2.15 10 <sup>8</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 1/2	17.808268	2	<sup>2</sup> D, 3/2	20.555030	4
Al III (n) *	452.8945	4.26 10 <sup>7</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 3/2	17.818202	4	<sup>2</sup> D, 3/2	20.555030	4
	452.9189	2.54 10 <sup>8</sup>	<sup>2</sup> P <sup>0</sup> , 3/2	17.818202	4	<sup>2</sup> D, 5/2	20.554883	6
Al II (o)	466.3056	5.3 10 <sup>7</sup>	<sup>1</sup> D, 2	10.59834	5	<sup>1</sup> P <sup>0</sup> , 1	13.256459	3
Al II (p)	559.3302	1.1 10 <sup>8</sup>	<sup>1</sup> P <sup>0</sup> , 1	13.256459	3	<sup>1</sup> D, 2	15.472499	5
Fe I (q)	618.02	4.1 10 <sup>4</sup>	<sup>3</sup> G, 4	2.7275440	9	<sup>3</sup> D <sup>0</sup> , 3	4.7331399	7
	618.799	3.7 10 <sup>5</sup>	<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 3	3.9433255	7	<sup>3</sup> F, 4	5.9463984	9
Al II (q)	618.158		<sup>3</sup> F <sup>0</sup> , 2	15.301940	5	<sup>3</sup> G, 3	17.30709	7
Al II (r)	622.6193	6.2 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 0	13.071346	1	<sup>3</sup> D, 1	15.06	3
Al II (s)	623.162	4.7 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 1	13.073079	3	<sup>3</sup> D, 1	15.0621266	3
	623.1750	8.4 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 1	13.073079	3	<sup>3</sup> D, 2	15.062085	5
Al II (t)	624.307	3.1 10 <sup>6</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 2	13.076728	5	<sup>3</sup> D, 1	15.0621266	3
	624.320	2.8 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 2	13.076728	5	<sup>3</sup> D, 2	15.062085	5
	624.337	1.1 10 <sup>8</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 2	13.076728	5	<sup>3</sup> D, 3	15.062033	7
Al II (u) *	681.689	1.1 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 0	13.071346	1	<sup>3</sup> S, 1	14.8896234	3
Al II (v) *	682.349	3.4 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 1	13.073079	3	<sup>3</sup> S, 1	14.8896234	3
Al II (w) *	683.714	5.7 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 2	13.073079	5	<sup>3</sup> S, 1	14.8896234	3
Al II (x)	704.206	5.9 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> S, 1	11.3166	3	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 2	13.076728	5
Al II (y)	705.660	5.8 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> S, 1	11.3166	3	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 1	13.073079	3
Al II (z) *	706.368	5.8 10 <sup>7</sup>	<sup>3</sup> S, 1	11.3166	3	<sup>3</sup> P <sup>0</sup> , 0	13.071346	1

TABLE 3.1 – Raies spectroscopiques étudiées associées à leurs paramètres. Les raies dont la mesure nécessite un nombre  $N = 45$  d'impulsions laser par acquisitions sont accompagnées d'un astérisque. Les raies principalement étudiées sont grisées.

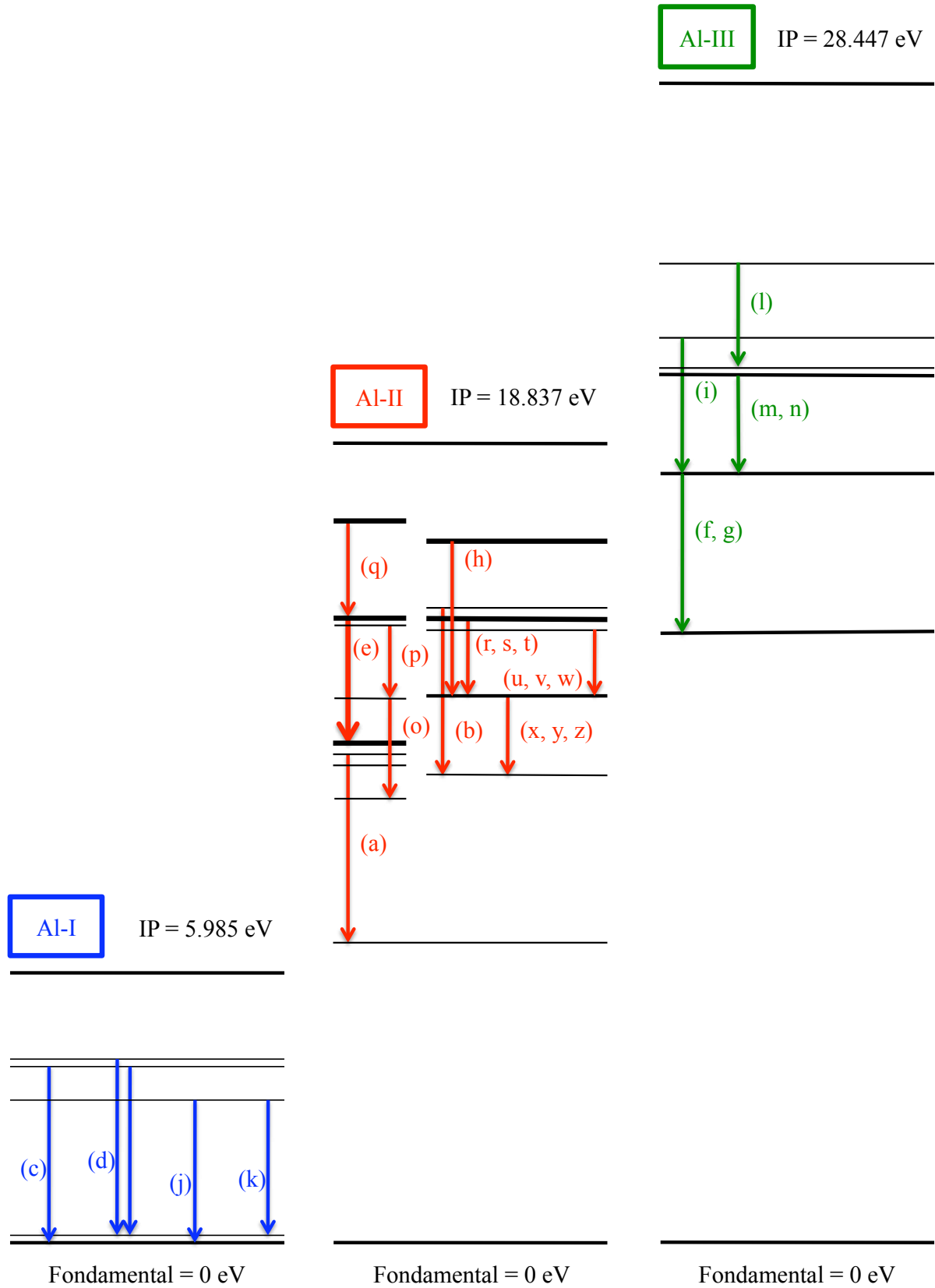


FIGURE 3.2 – Diagrammes Grotrian illustrant les transitions dont l'émission est détectée par le dispositif expérimental.

Nous n'avons répertorié ici que les raies les plus intenses, mais le spectre présente de nombreuses autres structures visibles qualitativement mais difficiles à quantifier par rapport au bruit. De plus, nous avons ajouté le groupe de raies (q) à  $\sim 618$  nm d'atomes de fer neutres Fe-I et d'aluminium ionisés Al-II car il correspond à une raie initialement identifiée comme une transition d'atomes d'Al-II à 618.158 nm dont nous avons reporté le comportement atypique, opposé à celui des autres raies d'Al-II et similaires à celui des transitions d'Al-I [128]. Nous pensons que l'intensité mesurée dans ce domaine spectral correspond plutôt à l'émission d'atomes de fer neutres qui entrent en faible proportion dans la composition de la cible ( $< 7000$  ppm). Par ailleurs, nous ne traiterons pas les raies présentes au-delà de 750 nm car les réseaux ne sont plus adaptés et deviennent imprécis. Néanmoins, une structure d'une dizaine de nanomètres de large est visible à 800 nm. Son intensité est du même ordre que celle des raies atomiques les plus intenses mais sa largeur à mi-hauteur est grande (environ 6 nm). Nous supposons qu'il s'agit de la lumière laser ayant subi de multiples réflexions sur les parois de la chambre d'interaction. Quoi qu'il en soit, nous avons centré notre étude sur la partie de l'émission optique du plasma dont les observations présentent un degré de répétabilité acceptable.

### 3.2.1.2 Etude métrologique des mesures spectroscopiques

Afin de quantifier les aspects statistiques de nos observations spectroscopiques de l'émission optique du plasma, nous avons effectué une étude métrologique de nos acquisitions dans les diverses configurations employées pour cette étude. La connaissance et la réduction des fluctuations des mesures est un élément important de notre dispositif. En effet, toute fluctuation du signal pourrait devenir redhibitoire pour une optimisation ultérieure.

Les principales sources d'incertitude sur les mesures sont les vibrations induites à la fois par les pompes de la chambre de réaction et par le système de rotation des cibles, les pertes et le bruit associés au dispositif d'acquisition et enfin les fluctuations naturelles de l'émission du plasma. L'ensemble du bruit du système d'acquisition est compensé par l'acquisition du bruit de fond (sans impact laser) qui est ensuite retranché des observations.

Les spectres obtenus sont corrigés pour tenir compte des réponses spectrales des différents éléments de la chaîne d'acquisitions. Ceci étant fait, la réduction de l'écart type associé aux observations passe par l'augmentation du nombre  $N$  d'impulsions pour chaque acquisition et par un moyennage sur plusieurs acquisitions. Un accroissement de  $N$  conduit à une intensité collectée plus grande permettant un rapport signal / bruit plus important tandis que le moyennage réduit les fluctuations et favorise la répartition aléatoire des séries d'impacts sur la cible assurant une bonne homogénéité du dépôt énergétique et de l'ablation le long de la zone circulaire d'irradiation. Néanmoins, les contraintes expérimentales ne permettent pas d'employer un nombre arbitrairement grand d'impulsions pour chaque mesure. En effet, afin de préserver la fluence incidente au fil des expériences, il convient de maintenir fixée la distance entre la lentille de focalisation du faisceau laser et la cible (à la distance de Rayleigh près car nous travaillons



dans le plan focal de la lentille). De plus, la morphologie de la surface irradiée conditionne l'ablation. Dans cette optique, la création progressive d'un sillon ablaté de plus en plus profond entraîne la modification des conditions d'interaction. Les expériences se déroulant sous vide secondaire, la durée de vie d'une cible devient un paramètre fortement contraignant et il est nécessaire de trouver un équilibre entre la précision de la mesure et la vitesse de dégradation des cibles.

Une contrainte supplémentaire s'ajoute sur le nombre  $N$  d'impulsions par acquisition lorsque nous utilisons la boucle numérique d'adaptation génétique. L'optimisation nécessitant un nombre élevé de mesures (de l'ordre du millier), un moyennage important dans le protocole de mesure associé n'est pas réalisable car il implique une augmentation excessive de la durée des expériences. Lors de ce type d'optimisation, l'algorithme tolère une fluctuation maximale des observations de l'ordre de 10 %, ce qui est obtenu (sans moyennage) avec  $N = 15$  impulsions par acquisitions pour les raies d'émission les plus intenses et avec  $N = 45$  lors des études en faible fluence laser ou avec des raies de faible intensité.

L'analyse de l'émission optique du plasma dans des conditions particulières demande un nombre d'acquisitions plus restreint que la recherche d'une forme temporelle optimisée d'impulsion laser par la procédure évolutionnaire. Cela autorise la mise en jeu d'un plus grand nombre d'impulsions par acquisition. On peut alors favoriser la précision de la mesure en réalisant un moyennage sur 5 acquisitions. Ceci permet d'abaisser l'erreur relative à environ 6 %. Les paramètres laser tels que la fluence ou la forme temporelle de l'impulsion ne modifient pas directement la précision des mesures (elles conduisent seulement à une variation de l'intensité des raies observées). Abandonnant ici la discussion concernant les fluctuations statistiques des observations expérimentales, nous allons clore ce paragraphe par une rapide analyse de l'impact de la fluence laser sur l'émission optique du panache d'ablation.

### 3.2.1.3 Evolution du spectre d'émission de l'aluminium en fonction de la fluence laser

On constate que l'intensité des raies observées varie avec la fluence. La détection des raies est soumise à un seuil en fluence. En dessous de ce seuil, le signal est masqué par le bruit. Ce seuil diminue avec le nombre d'impulsions mises en jeu pour l'acquisition, le dispositif devenant plus sensible si  $N$  augmente. Les raies correspondant à des niveaux d'excitation élevés présentent un seuil d'observation en fluence important. On peut prendre l'exemple des raies (c) et (j) à 308.21 et 394.40 nm issues de la désexcitation d'atomes d'aluminium neutres et le groupe (e) de transitions centré à 358,7 nm entre niveaux d'atomes d'aluminium ionisés. La figure 3.3 montre l'évolution de l'intensité intégrée des différentes raies. Pour permettre une comparaison de l'effet de la fluence laser sur chaque raie d'émission, nous avons reporté l'intensité divisée par l'intensité mesurée pour la fluence  $F_{th}^N$  seuil de détection du signal (avec  $N$  impulsions laser par acquisition) :  $I/I_{th}$ . L'observation de l'émission des neutres présente un seuil de détection

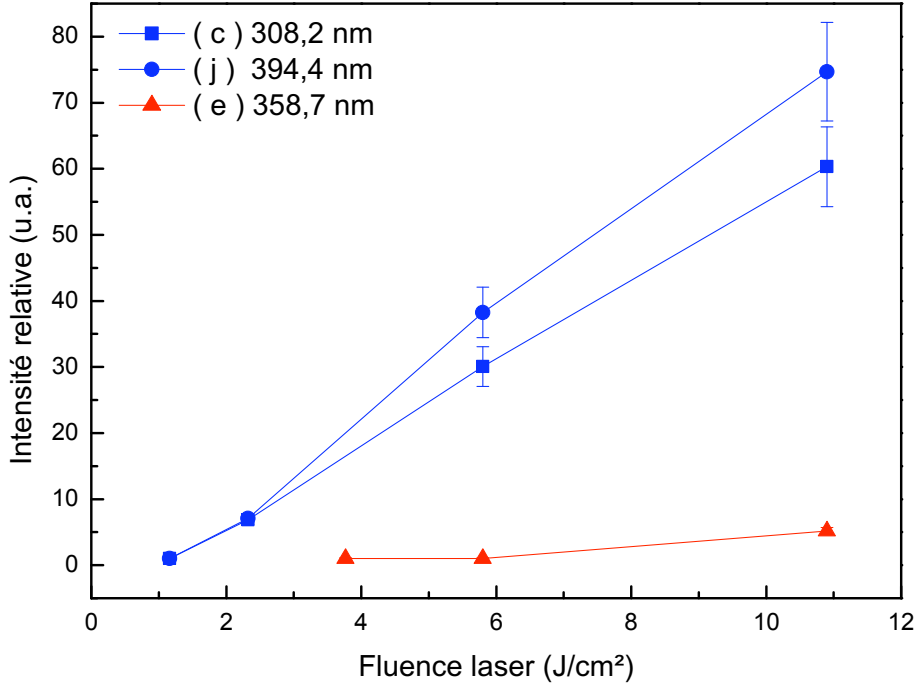


FIGURE 3.3 – Graphique représentant l'intensité normalisée des raies à 308.21 et 394.40 nm d'atomes d'aluminium neutres (c) et (j) et le groupe (e) de transitions ioniques centré à 358,7 nm en fonction de la fluence laser.

en fluence (pour  $N = 15$ )  $F_{th}^{15} \sim 1 \text{ J/cm}^2$ , tandis que la désexcitation des ions est visible pour  $F \geq F_{th}^{15} \sim 4 \text{ J/cm}^2$ . L'augmentation, constatée ici, de l'intensité d'émission du plasma avec la fluence semble en accord avec les résultats des études précédentes (par exemple [99, 130]) qui montrent la proportionnalité de l'intensité d'émission du plasma avec le taux d'ablation. Dans le cas d'un plasma optiquement fin, ce rapport de proportionnalité indique que la température du plasma ne dépend que faiblement de la fluence laser.

Afin de vérifier cela, nous avons évalué la température d'excitation du plasma pour chaque fluence par la méthode des rapports d'intensité basée sur l'équation de Boltzmann en utilisant les transitions d'Al-I à 308.22 nm (c) et à 394.40 nm (j). L'incertitude sur la mesure des températures est donnée par  $\Delta T/T = \frac{kT}{E_2 - E_1} \frac{\Delta(I_1/I_2)}{I_1/I_2}$  avec  $E_i$  et  $I_i$  respectivement les énergies des niveaux supérieurs et les intensités de chaque transition [116]. La température reste effectivement constante quelle que soit la fluence et on trouve  $T = 5000 \pm 400 \text{ K}$ . Nous concluons donc les augmentations observées du signal spectroscopique sont causées par un accroissement du nombre total d'atomes émetteurs (correspondant à une augmentation de la quantité de matière ablatée sous forme atomisée).

### 3.2.2 Géométrie d'expansion du panache d'ablation d'aluminium

Pour compléter les informations fournies par l'étude spectroscopique de l'émission optique du plasma sur le comportement de l'ablation laser en régime femtoseconde, nous avons réalisé des photographies directes de la lumière (dans le domaine visible 400 à 800 nm) émise par le plasma induit avec des impulsions laser de fluences différentes en utilisant le dispositif décrit dans le chapitre 2. En particulier, la figure 3.4 présente l'émission optique des plasma d'ablation générés par ablation laser femtosecondes avec 50 impulsions de  $1 \text{ J/cm}^2$  (partie I) et 10 impulsions de  $5.2 \text{ J/cm}^2$  (partie II) enregistrée 300 ns après l'irradiation pendant 100 ns.

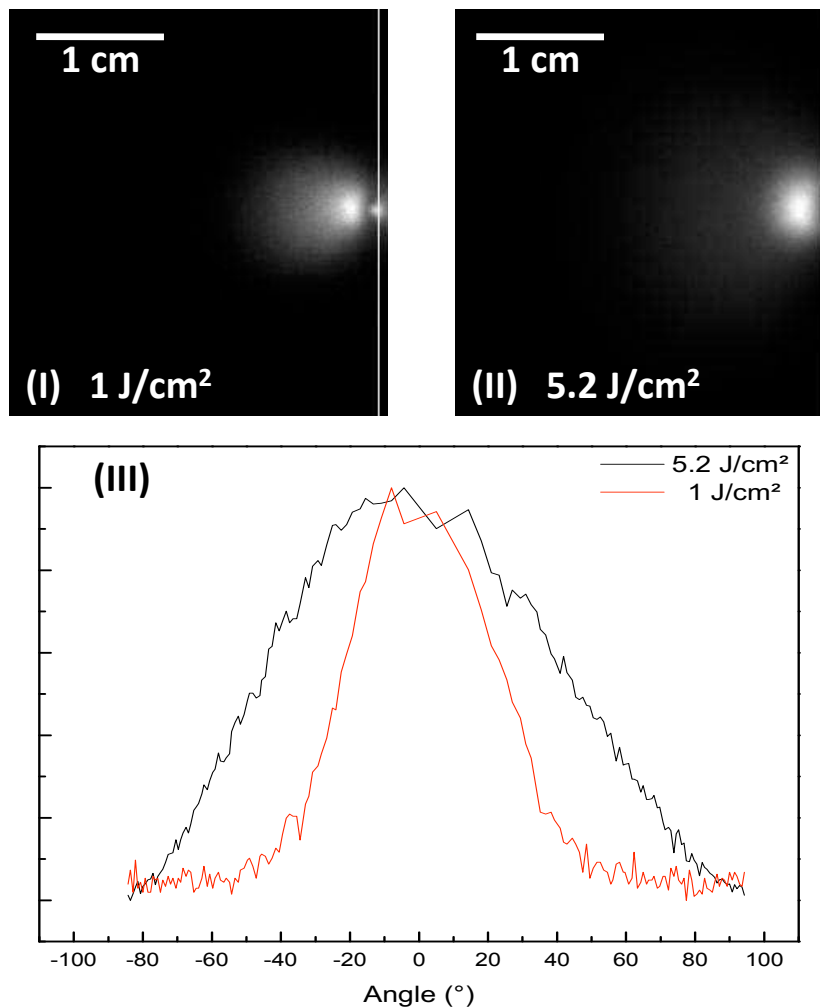


FIGURE 3.4 – (I) et (II) Photographies de l'émission optique (dans le domaine visible) du plasma 300 ns après l'irradiation pendant 100 ns avec respectivement 50 impulsions d'environ  $1 \text{ J/cm}^2$  et 10 de  $5.2 \text{ J/cm}^2$ . La position de la surface est marquée par une ligne blanche. (III) Distributions angulaires normalisées de l'intensité à 10 mm du point d'irradiation dans les deux configurations (I et II).

Le nombre d'impulsions pour chaque configuration est choisi pour obtenir une intensité de l'émission optique similaire dans les deux cas. On constate que l'éjection de matière est directive dans le cas de basse fluence laser ( $1 \text{ J/cm}^2$ ) tandis que l'expansion est plutôt tridimensionnelle en haute fluence ( $5.2 \text{ J/cm}^2$ ). Ceci est confirmé par l'analyse des distributions angulaires normalisées (enregistrées à 10 mm du point d'irradiation) de l'intensité d'émission optique du plasma présentées sur la figure 3.4 (partie III). La distribution angulaire de la matière ablatée peut se décrire de façon paramétrique comme proportionnelle à  $\cos^p\theta$  [108] avec  $\theta$  l'angle par rapport à la normale de la surface de la cible. Pour le plasma généré par les impulsions de fluence laser  $1 \text{ J/cm}^2$ , on trouve une distribution angulaire piquée correspondant à  $p \sim 6$  tandis que les impulsions de plus haute fluence laser induisent une distribution angulaire de la matière éjectée plus étendue avec  $p \sim 2$ .

D'après Kools *et al.* [92], on peut relier le paramètre  $p$  décrivant la distribution angulaire à la thermalisation du panache de matière ablatée, c'est à dire au nombre de collisions que les particules éjectées subissent. Le paramètre  $p$  diminue avec l'augmentation du nombre de collisions. On peut donc supposer que les différences observées sur la géométrie d'expansion des plasmas induits par des impulsions de basse ou de haute fluence laser sont reliées à l'état de thermalisation du plasma. Les particules éjectées en régime de haute fluence laser subissent donc plus de collisions que celles émises en régime basse fluence laser. Cela suggère que l'augmentation de la fluence laser s'accompagne d'une augmentation de la quantité de matière éjectée sous forme atomisée comme il a déjà été proposé dans la littérature [125, 130].

En conclusion, l'étude de la géométrie d'expansion du plasma nous conduit à confirmer que l'augmentation du signal spectroscopique avec la fluence laser, constatée au paragraphe précédent, est principalement causée par une augmentation de la quantité de matière éjectée sous forme atomisée. Pour compléter notre étude du panache d'ablation en régime femtoseconde, nous allons maintenant exposer les résultats concernant les couches minces réalisées par ablation laser en régime femtoseconde.

### 3.2.3 Dépôt de couches minces

Le dispositif d'étude de l'émission optique du plasma fournit des informations sur le comportement des espèces émettrices présentes au sein du panache d'ablation. Il est néanmoins peu adapté à la détection et à l'analyse des éléments de plus grande taille du plasma comme les gouttes, les escarbilles ou les nanoparticules car la lumière émise par ces composants est de faible intensité. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, l'irradiation en régime ultra-bref peut conduire la matière vers des états extrêmement hors-équilibre et induire des changements de phase rapides liés à la formation d'états métastables. En particulier, l'ablation en régime femtoseconde entraîne la matière selon des chemins thermodynamiques particuliers à proximité du point critique [54, 82], influençant la formation des nanoparticules [131–134]. L'analyse de la formation de ce type de structure est donc un élément indispensable de notre étude.

Afin d'accéder à des informations sur ces espèces comme par exemple les distributions de taille, nous utiliserons des caractérisations des couches minces élaborées par ablation laser femtoseconde. Ceci permet de comparer les nano et micro particules formées par l'ablation de la cible d'aluminium pour différents paramètres. La figure 3.5 montre des images MEB illustrant l'évolution de la morphologie des films pour différentes valeurs de la fluence laser. Afin de conserver l'énergie laser totale reçue par la cible quelle que soit la fluence laser, nous avons adapté la durée de chaque dépôt comme reporté dans la table 3.2. L'épaisseur de chaque couche a été mesurée par profilométrie et est donnée dans cette même table. L'épaisseur du film produit avec la fluence laser la plus basse présente une forte inhomogénéité causée par la directionnalité du plasma. Nous considérons qu'elle est sous-estimée. Nous constatons que l'épaisseur des films diminue avec l'augmentation de la fluence.

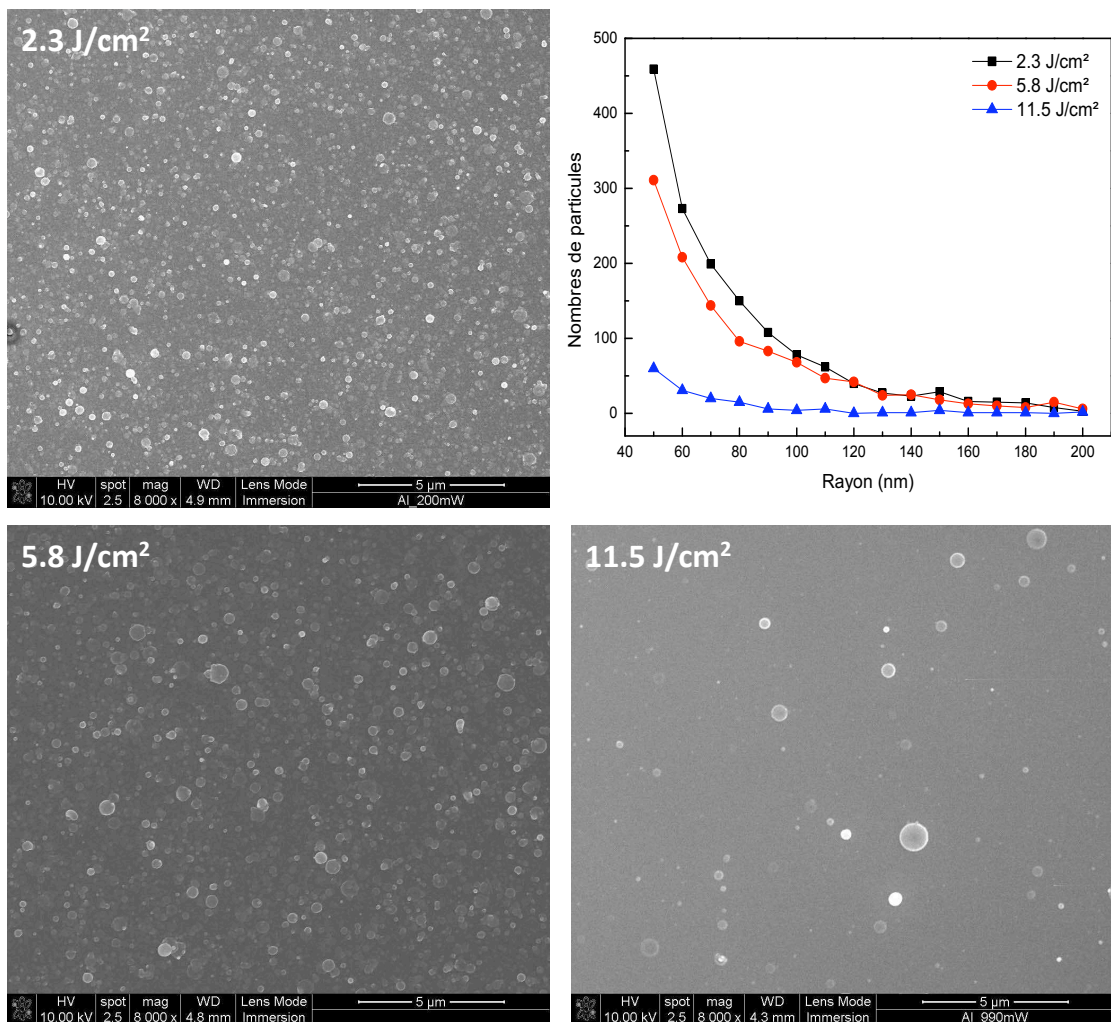


FIGURE 3.5 – Evolution de la distribution des nanoparticules en fonction de la fluence (images MEB de grossissement 8000).

Fluence laser en J/cm <sup>2</sup>	Durée du dépôt	Épaisseur du dépôt (en nm)
2.3	37 min 30 s	300
5.8	15 min	250
11.5	7 min 30 s	100

TABLE 3.2 – Durée et épaisseur de chaque dépôt en fonction de la fluence laser des impulsions.

A faible énergie, la surface du film est couverte de nanoparticules de rayons moyens de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le nombre de ces nanoparticules diminue avec l'augmentation de la fluence alors que l'on constate la formation de gouttes larges (avec des rayons de plusieurs centaines de nanomètres) qui peuvent être associées à des phénomènes de confinement des contraintes ou « Hydrodynamic Sputtering » [109].

Comme nous l'avons exposé au chapitre 1, on trouve deux grands types d'explications pour la formation des nanoparticules [70, 83]. L'un s'appuie sur un mécanisme de recondensation de la phase gazeuse (explication traditionnelle pour les expériences en régime nanoseconde) tandis que le second suppose une éjection directe à partir du matériau irradié. La formation de nanoparticules sous vide poussé ( $\sim 10^{-7}$  mbar) indique que le premier modèle seul est peu adapté au régime ultra-court bien que les phénomènes d'évaporation et de condensation dans le panache d'ablation d'agrégats déjà formés puissent jouer un rôle important dans la distribution de taille des nanoparticules [135]. Le second type d'explications suggère que la formation des nanoparticules est associée à la décomposition de la couche liquide provoquée par un surchauffage, par des forces de tension ou par une perte de cohésion mécanique (au voisinage de la ligne spinodale et / ou du point critique) [23, 70, 83, 131, 136–139].

Nous avons vu aux paragraphes précédents que l'augmentation de la fluence laser des impulsions conduisait à l'accroissement de la quantité de matière ablatée sous forme atomisée. Cela, mis en corrélation avec la réduction observée ici de la densité de nanoparticules à la surface des films quand la fluence laser augmente, nous conduit à supposer que la formation des nanoparticules est étroitement liée à l'ablation du matériau sous forme liquide conformément au deuxième type d'explications décrit ci-dessus. Nous concluons donc que l'augmentation de la fluence laser implique une réduction de la quantité de matière ablatée sous forme liquide et un accroissement de celle éjectée sous forme atomisée.

L'ensemble de l'étude présentée dans les paragraphes précédents nous a permis d'établir les principaux traits caractéristiques du panache d'ablation en régime femtoseconde. Nous avons en particulier identifié les raies atomiques observables lors de l'analyse spectroscopique de l'émission optique du plasma. Nous avons mis en corrélation l'augmentation de la fluence laser avec l'accroissement de l'émission optique du plasma et une réduction de la densité de nanoparticules produites dans le panache. Nous allons maintenant étudier l'évolution de l'émission optique du panache d'ablation en réponse à la mise en forme temporelle des impulsions laser.

### 3.3 Réponse de l'émission à des formes temporelles prédéfinies

Dans ce paragraphe, nous présentons nos premières investigations sur la réponse de l'émission optique du plasma d'ablation d'aluminium à une mise en forme arbitraire des impulsions femtosecondes. Nous avons choisi deux types de formes avec chacune un paramètre ajustable (voir figure 3.6) :

- des impulsions étirées temporellement (on choisit la durée d'impulsion  $\tau$ ).
- des séries de deux impulsions femtosecondes de durée  $\sim 150$  fs (on fixe le délai  $\Delta t$  entre les deux impulsions).

Nous avons étudié les variations d'intensité des raies d'Al-I à 394.4 et 396.15 nm d'atomes d'aluminium neutres (j et k) ainsi que des raies ioniques (Al-II) de 358.6 à 358.75 nm (groupe e). Toutes les intensités données sont normalisées par rapport au signal enregistré pour des impulsions laser femtoseconde non mises en forme et sont obtenues à partir de l'analyse de spectres collectés avec  $N = 15$  impulsions (temps d'intégration  $\delta t = 300$  ns et délai entre l'impact laser et le début de l'acquisition  $t_{acq} = 100$  ns). La durée des impulsions  $\tau$  varie de la durée de l'impulsion de référence non-mise en forme ( $\sim 150$  fs) jusqu'à environ 1 ps tandis que le délai  $\Delta t$  entre les deux impulsions femtosecondes est pris entre 0 (une seule impulsion) et 6 ps. Compte tenu du dispositif de mise en forme, toutes les impulsions (mise en forme ou non) ont la même énergie totale. La figure 3.7 (I et II) présente la réponse de l'émission du plasma au changement de la forme temporelle des impulsions pour une fluence laser de  $3.8 \text{ J/cm}^2$ . Nous constatons que la dynamique d'évolution des raies neutres et des raies ioniques est différente. L'émission de l'Al-II semble plus sensible à la mise en forme temporelle que celle de l'Al-I.

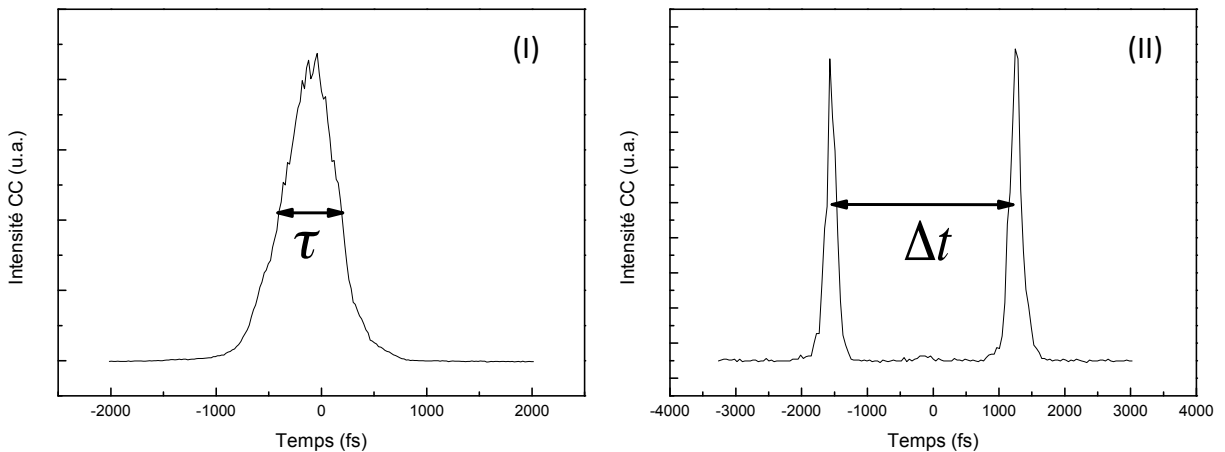


FIGURE 3.6 – Exemple d'impulsions mises en forme mesurées par cross-corrélation avec en (I) une impulsion étirée de durée  $\tau \approx 540$  fs et en (II) une double impulsion avec un délai  $\Delta t \approx 2.8$  ps.

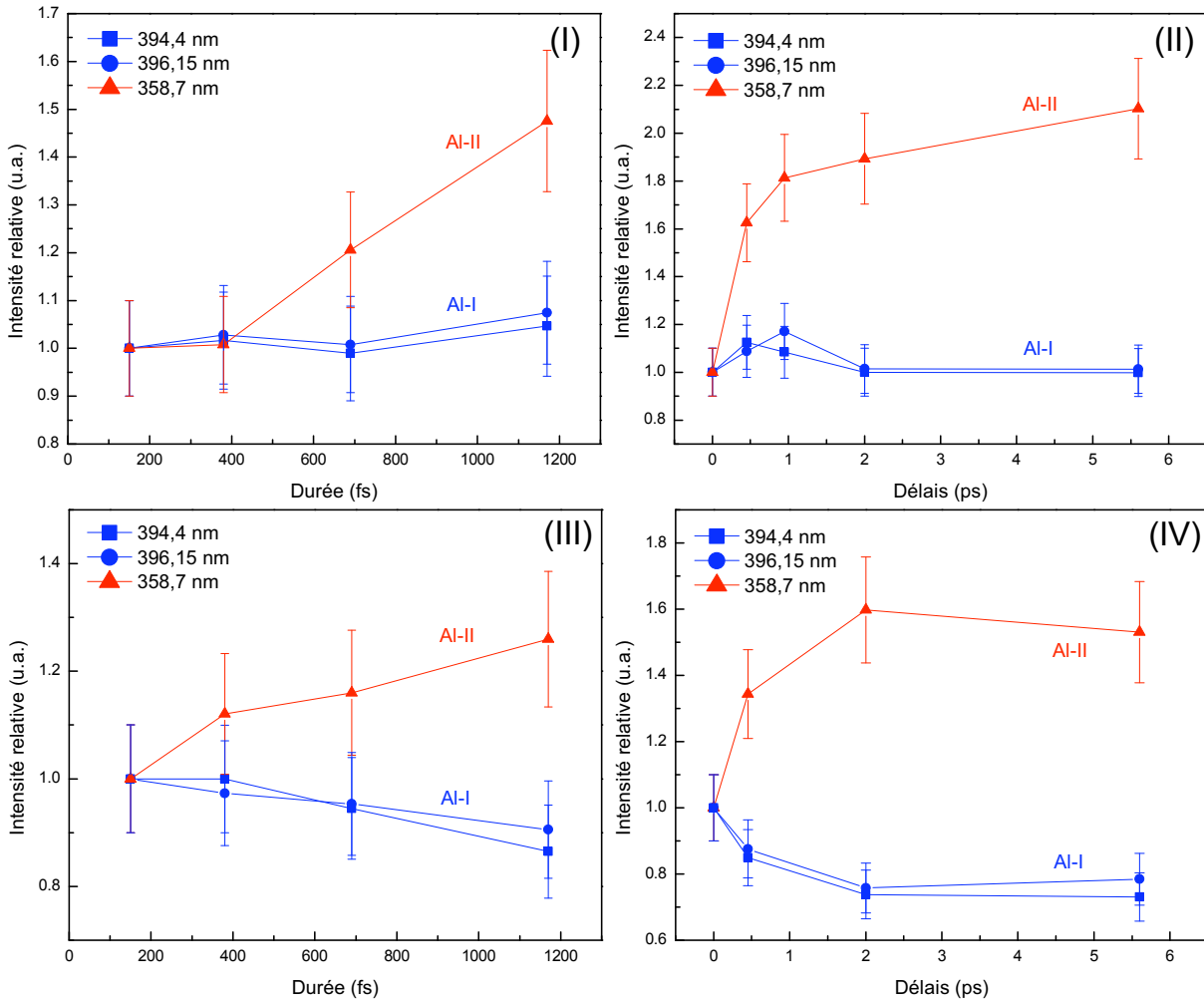


FIGURE 3.7 – Graphiques représentant l'intensité normalisée des raies (j) et (k) à 394,40 et 396,15 nm d'atomes Al-I et le groupe (e) de transitions ioniques Al-II (~ 358 nm) en fonction de la mise en forme temporelle des impulsions et de la fluence (impulsions étirées temporellement (I) à 3.8 J/cm<sup>2</sup>, (III) 10.9 J/cm<sup>2</sup> et doubles impulsions (II) à 3.8 J/cm<sup>2</sup>, (IV) 10.9 J/cm<sup>2</sup>).



En effet, dans les domaines que nous avons explorés, l'étirement temporel des impulsions entraîne au maximum la multiplication du signal d'Al-II par 1.5 contre 1.1 pour les raies d'Al-I (394.4 et 396.15 nm) qui restent quasiment constantes. De même pour la distribution en double impulsions, on obtient un facteur multiplicatif de 2.1 pour les raies d'Al-II. L'émission de l'Al-I est multipliée au maximum par 1.1 (394.4 nm) et 1.2 (396.15 nm) pour des délais respectifs de 500 fs et 1 ps environ. Pour des délais plus longs, l'émission de l'aluminium neutre retourne à une valeur très voisine de 1, c'est à dire à une intensité équivalente à celle générée par une impulsion femtoseconde non mise en forme. Les mêmes investigations ont été réalisées à une fluence plus élevée ( $F = 10.9 \text{ J/cm}^2$ ) et l'évolution des raies d'émission du plasma est reportée sur la figure 3.7 (III et IV). On retrouve une dynamique différente entre l'évolution des signaux d'émission des ions et des neutres. Néanmoins, l'amplification maximale du signal des ions est plus modérée (facteurs de 1.3 pour les impulsions étirées et 1.6 pour les doubles impulsions) et l'émission de l'aluminium neutre tend à diminuer.

Etant donné les dynamiques différentes pour les ions et les neutres, une explication seulement basée sur une variation de la quantité de matière ablatée n'est pas suffisante. Si l'on fait l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, on peut alors supposer que la mise en forme temporelle induit une modification de la température d'excitation du plasma. En effet, l'intensité d'une raie dans ces conditions s'écrit :

$$I_{mn} = A_{mn}n_m h\nu_{nm} \quad (3.1)$$

avec  $A_{nm}$  la probabilité de transition,  $h$  la constante de planck,  $\nu_{nm}$  la fréquence centrale de l'émission et  $n_m$  la population du niveau supérieur qui seule dépend de la température. L'équation de Boltzmann 1.16 permet d'écrire ce nombre d'atomes (d'ions) dans l'état supérieur de la transition en fonction du nombre total d'atomes (ou d'ions)  $N_{Al-I(\text{ou } II)}$  et de la température :

$$n_m = N_{Al-I(\text{ou } II)} \frac{g_m e^{-E_m/kT}}{B(T)} \quad (3.2)$$

avec  $g_m$  la multiplicité,  $E_m$  l'énergie du niveau de départ et  $B(T)$  la fonction de partition de l'élément émetteur. On peut donc écrire la dépendance explicite de l'intensité d'une raie en fonction de la température :

$$I_{mn} \sim A_{mn}g_m h\nu_{nm} e^{-E_m/kT} / B(T) \quad (3.3)$$

Le calcul est fait pour une raie atomique (j) et une raie ionique (e). Le résultat, présenté sur la figure 3.8, montre qu'il est difficile d'expliquer les comportements reportés sur la figure 3.7 par

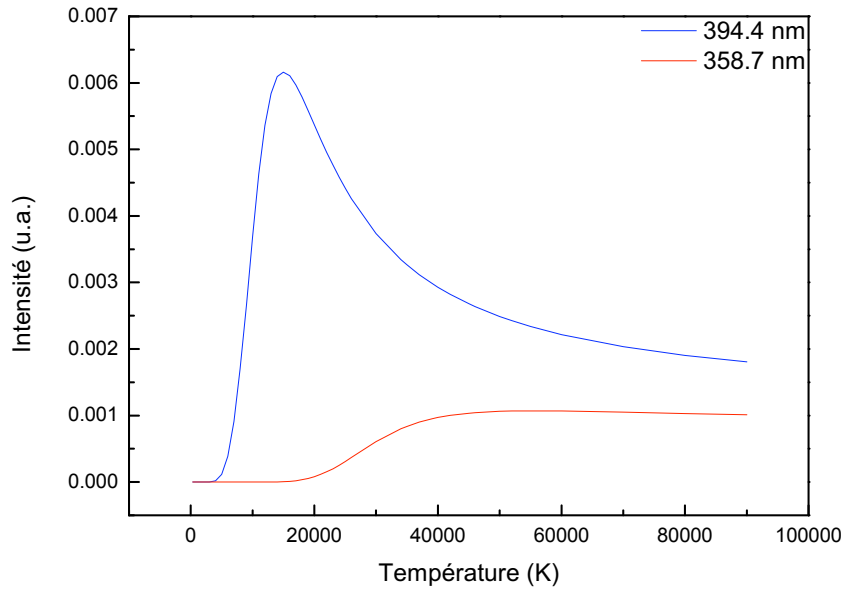


FIGURE 3.8 – Evolution de l'intensité des raies d'Al-I à 394.4 nm (j) et d'Al-II à 358.7 nm (e) en fonction de la température prédite par la loi de Boltzmann (équation 1.16).

une simple augmentation de la température globale du plasma. En effet, l'intensité d'émission des neutres atteint un maximum pour  $T = 15000$  K puis décroît tandis que celle des ions Al-II augmente jusqu'à 50000 K. Pour obtenir une augmentation sensible de l'émission ionique sans induire une augmentation plus importante de l'intensité d'émission des espèces neutres il faudrait avoir une température du plasma voisine de 25000 K (au minimum). Or, à cette température et avec une densité électronique moyenne de  $10^{22}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>3</sup> (valeur typique issue des simulations présentées ci-dessous pour lesquelles  $10^{20} < n_e < 10^{24}$ ), la loi de Saha indique que les atomes d'aluminium sont fortement ionisés. Si le plasma était porté à ce degré d'excitation, le signal d'émission des neutres devrait considérablement diminuer.

Nous concluons donc, provisoirement, que les effets observés de la mise en forme temporelle sur l'émission optique du plasma d'ablation ne peuvent pas s'expliquer seulement par un changement de la quantité de matière ablatée sous forme gazeuse. De même, la seule évolution de la température d'excitation du plasma ne permet pas de reproduire les comportements constatés.

En conclusion, cette étude préliminaire a permis de poser les premiers jalons de nos travaux sur la réponse de la matière irradiée à une mise en forme temporelle des impulsions laser femtosecondes et offre des pistes afin de déterminer les orientations pertinentes pour l'application des moyens numériques de recherche décrits au chapitre 2, avec en particulier les optimisations par algorithme génétique. Suivant les résultats de ce paragraphe, nous avons focalisé l'exploration du contrôle potentiel de l'émission du plasma sur le comportement des raies ioniques par rapport aux raies neutres. Nous avons choisi de travailler à une fluence intermédiaire classique pour les expériences de dépôt de couches minces ( $F = 5.8$  J/cm<sup>2</sup>).

### 3.4 Optimisation de l'émission d'Al-II par rapport à l'émission d'Al-I

La maîtrise du comportement du panache d'ablation laser femtoseconde est un enjeu majeur pour les applications de réalisation de couches minces dans l'optique d'influencer les propriétés et la morphologie des films produits ainsi que pour les techniques d'analyse élémentaire par spectroscopie de l'émission optique de la matière ablatée. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'émission des atomes d'aluminium ionisés par rapport à celle des atomes d'aluminium neutres dans un plasma d'ablation laser en régime femtoseconde était un bon candidat pour appliquer l'algorithme génétique décrit au chapitre 2 afin d'optimiser le contrôle du comportement du plasma en réponse à la mise en forme temporelle des impulsions laser.

#### 3.4.1 Optimisation à forte fluence laser

Nous allons tout d'abord explorer les possibilités de contrôle de l'intensité d'émission optique des atomes d'aluminium neutres relativement à celle des atomes d'aluminium ionisés une fois dans les conditions énergétiques définies au paragraphe précédent ( $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$ ), c'est à dire pour une fluence laser grande devant le seuil d'ablation et devant le seuil de détection des raies, mais suffisamment modérée pour ne pas saturer les canaux de relaxation énergétique du matériau.

##### 3.4.1.1 Optimisation

L'objectif de cette première optimisation est de favoriser l'émission du groupe de transition des ions Al-II à  $\sim 358.7 \text{ nm}$  (e) par rapport à l'émission des transitions (j) et (k) d'Al-I à  $394.4$  et  $396.15 \text{ nm}$  dans un plasma créé par l'interaction d'une impulsion laser femtoseconde mise en forme ( $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$ ) avec une cible d'aluminium. Ceci conduit de façon plus large à tenter d'augmenter la proportion d'espèces ioniques au sein du plasma. L'optimisation est réalisée en utilisant le réseau de basse résolution du spectromètre (300 traits par mm). Le centre de la lentille de collection de la lumière émise par le plasma est toujours décalé de  $3 \text{ mm}$  par rapport à la surface de la cible. Tous les spectres sont obtenus à partir de l'accumulation du signal produit par  $N = 15$  impulsions, enregistrés pendant  $\delta t = 300 \text{ ns}$  avec un délai  $t = 100 \text{ ns}$  après l'impact laser sur la cible. La figure 3.9 présente les raies spectrales utilisées pour l'optimisation (générées par des impulsions femtosecondes non mises en forme). Pour guider l'algorithme génétique dans l'optimisation, il faut choisir la procédure d'évaluation définissant le fitness  $f$  associé à chaque forme temporelle testée. Pour refléter l'objectif d'augmentation de l'émission ionique face à l'émission neutre, nous avons construit le fitness comme la différence entre les intensités intégrées sous la courbe entre  $355$  et  $363 \text{ nm}$  pour l'émission ionique et entre  $387$  et  $405 \text{ nm}$  pour l'émission des neutres (respectivement zones rouges et bleues de la figure 3.9). Le signal est traité sous Labview comme un tableau de nombres. Nous faisons la différence entre les sommes discrètes de chaque zone en ajoutant une constante arbitraire qui

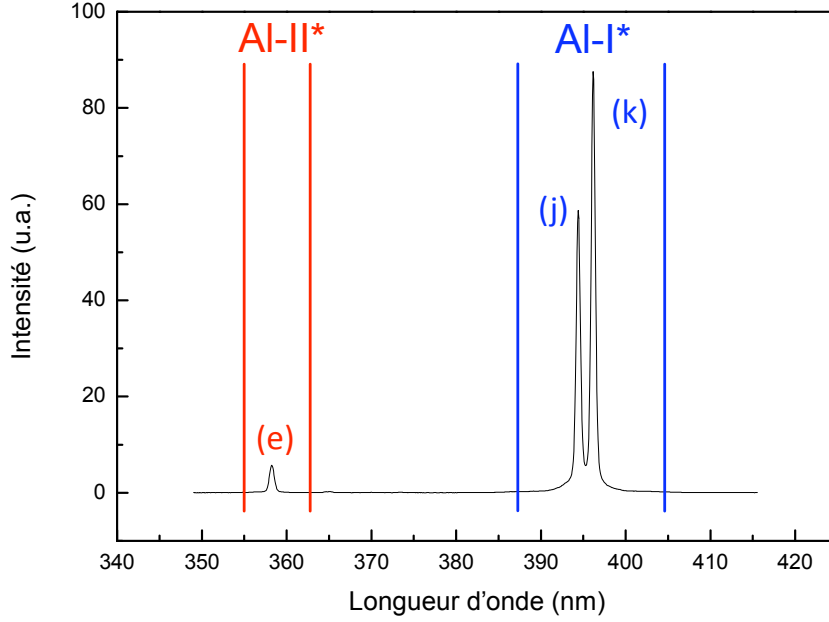


FIGURE 3.9 – Raies spectrales d’Al-I (j et k) et d’Al-II (e) utilisées pour l’optimisation ( $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$ ,  $N = 15$ ,  $t = 100 \text{ ns}$  et  $\delta t = 300 \text{ ns}$ ).

assure que la valeur du fitness soit positive. Ici, on prend la valeur initiale de la somme pour la zone des neutres car les investigations, présentées plus haut, laissent supposer que dans la gamme énergétique haute devant le seuil d’ablation l’impulsion femtoseconde est la plus efficace pour générer l’émission optique des espèces neutres. On a :

$$f = \sum_{\text{Al-II}} I - \sum_{\text{Al-I}} I + \text{cste}. \quad (3.4)$$

Le logiciel applique alors la méthode d’optimisation décrite au chapitre précédent, testant successivement des groupes de formes temporelles. Il tente d’adapter progressivement la mise en forme temporelle des impulsions laser à la définition du fitness en utilisant les propagateurs génétiques de croisement et de mutation à partir des meilleurs individus de chaque génération.

La valeur du fitness du meilleur individu de chaque génération augmente pendant une trentaine d’itérations puis présente une saturation. On peut donc considérer que l’algorithme a convergé après environ 40 générations (40 populations successives de 32 formes temporelles) comme le montre la saturation de la croissance du fitness présentée sur la figure 3.10 (partie I). La distribution temporelle de l’énergie qui entraîne le maximum d’émission des raies ioniques et le minimum d’émission des raies neutres est une série d’impulsions femtosecondes séparées par 1 à 2 ps modulée par une enveloppe gaussienne d’une durée de 6 ps (figure 3.10 partie II). La forme temporelle des impulsions est mesurée par cross-corrélation d’intensité du second ordre (voir chapitre 2).

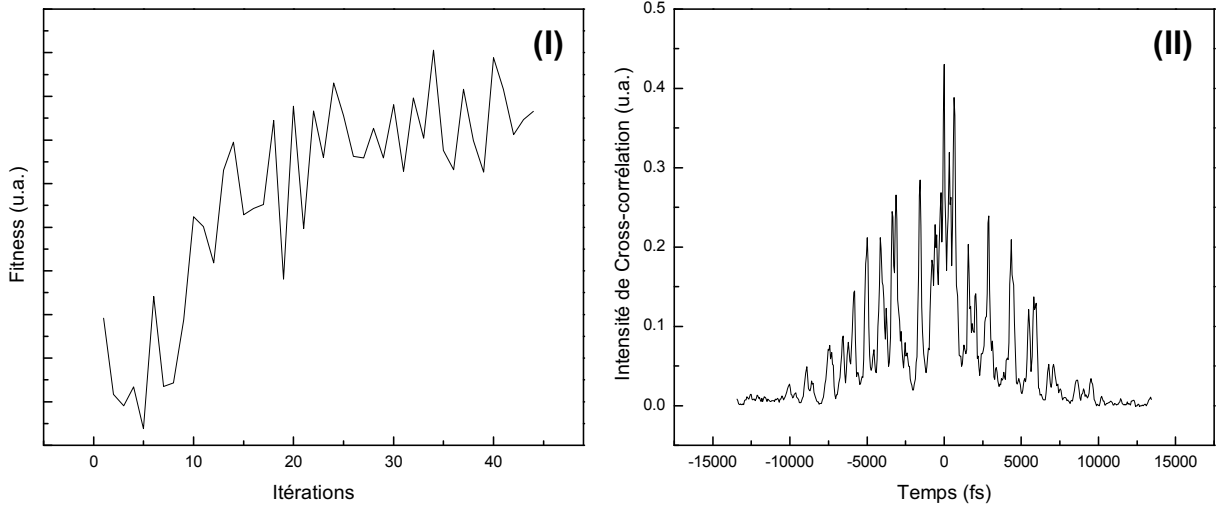


FIGURE 3.10 – (I) Evolution de la valeur du fitness pendant l'optimisation. (II) Forme temporelle des impulsions laser résultant de l'optimisation.

Pour caractériser l'impact de la mise en forme temporelle du laser sur l'émission optique du plasma, nous avons enregistré le signal spectral du plasma induit par les impulsions femtosecondes non mises en forme (« Short Pulse » SP) et par les impulsions de forme optimisée (« Optimized Pulse » OP1) dans les conditions d'acquisitions de l'optimisation. Le signal est moyenné sur 5 enregistrements afin de limiter les fluctuations dues au bruit expérimental (incertitude relative de 6 %). Dans la suite les résultats concernant l'évolution de l'intensité des raies seront donnés en référence à l'intensité mesurée pour les impulsions courtes SP. L'intensité d'un raie centrée sur  $\lambda$  pour une forme quelconque XP sera exprimée sous la forme d'un facteur de multiplication  $M$  tel que :

$$I_{\lambda}(XP) = M_{\lambda}^{\text{espèce}}(XP) \cdot I_{\lambda}(OP) \quad (3.5)$$

qui sera donc associé à une incertitude relative de 12 % (2 fois 6 %). Dans la suite, on notera l'espèce  $I$  pour les Al-I et  $II$  pour les Al-II. Comme on peut le voir sur la figure 3.11, le signal des raies ioniques utilisées pour l'optimisation a été multiplié par  $3.2 \pm 0.4$  tandis que l'intensité des raies d'Al-I est réduite ( $M_{358.7nm}^{II} \sim 0.58 \pm 0.07$ ).

L'observation de l'évolution temporelle de ces raies d'émission grâce au photomultiplicateur révèle qu'elles n'atteignent pas leur maximum en même temps. L'impact de la mise en forme n'est pas constant en fonction du temps comme le montre la figure 3.12 présentant l'évolution temporelle du fitness calculé à posteriori (différence entre les signaux ionique du groupe de transitions (e) et neutres des raies (j) et (k) enregistrés par le photomultiplicateur) pour les impulsions optimisées. Cela suggère une forte dépendance des résultats d'optimisation en fonction

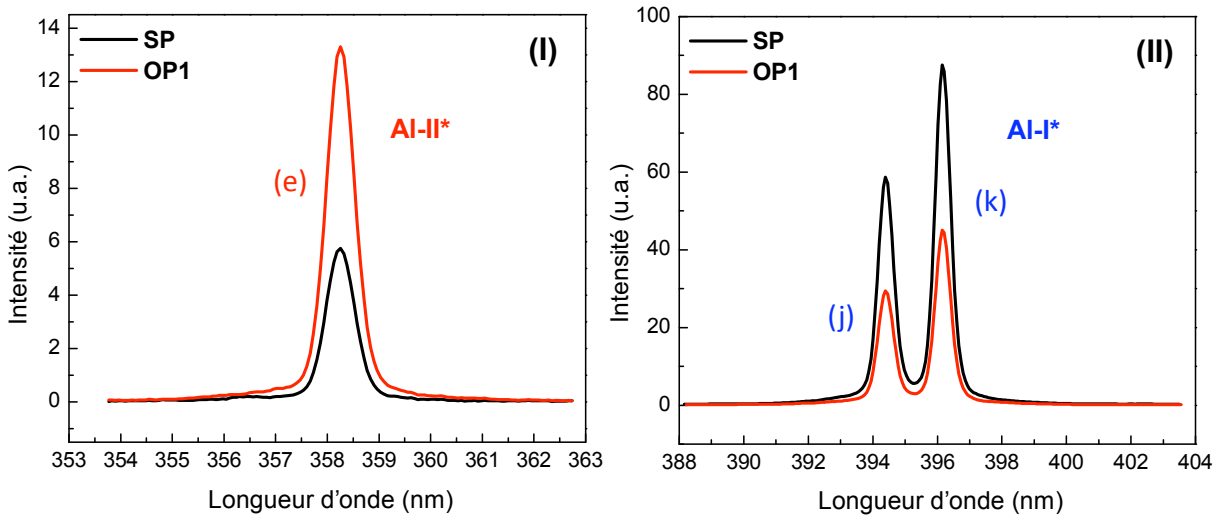


FIGURE 3.11 – Raies d'émission induites par l'impulsion femtoseconde SP et l'impulsion optimisée OP1. (I) Raies d'Al-II et (II) raies d'Al-I.

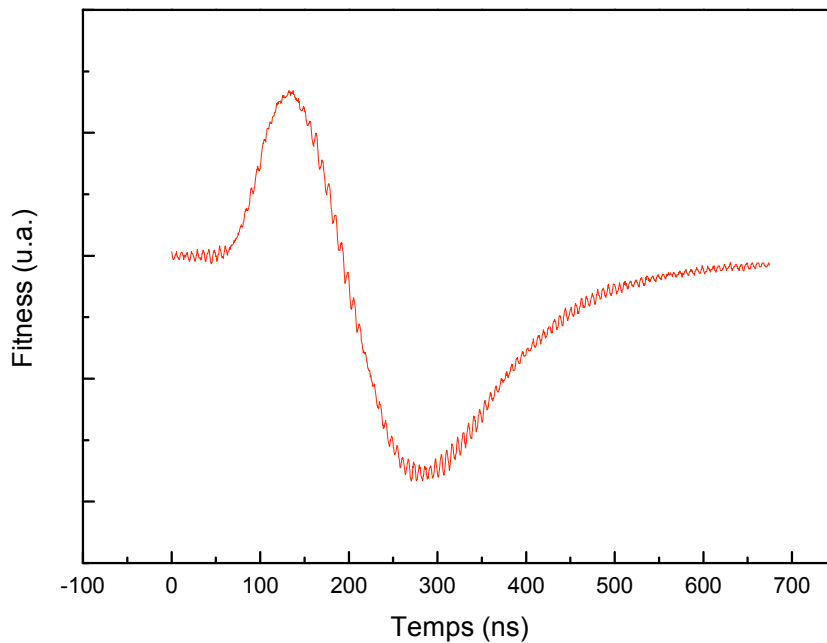


FIGURE 3.12 – Evolution temporelle de la valeur du fitness pour les impulsions optimisées OP1.

du choix du délai entre l'impact laser et l'observation et du temps d'intégration ainsi que, dans une moindre mesure, de la position de la lentille de collection de la lumière émise par le plasma.

Par ailleurs, l'ensemble des raies étudiées (voir table 3.1) est affecté par le changement de forme temporelle comme présenté sur la figure 3.13. On constate que toutes les raies associées à l'émission des neutres qui nous sont accessibles présentent une intensité plus faible lorsque l'on utilise les impulsions de forme optimisée qu'avec une irradiation par des impulsions courtes

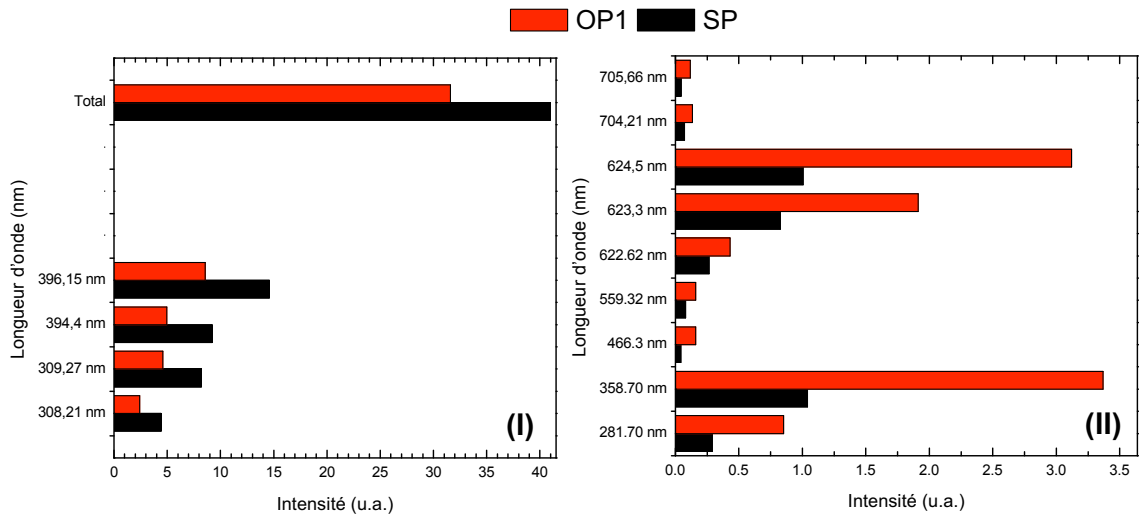


FIGURE 3.13 – Evolution de l'intensité d'émission du plasma pour les impulsions femtosecondes (SP) et les impulsions de forme temporelle optimisée (OP1). (I) Intensité totale et émission des atomes d'Al-I, et (II) raies d'Al-II .

femtosecondes. L'émission de toutes les raies d'Al-II est augmentée. En faisant la somme des intensités des raies de chaque type d'espèces (Al-I et Al-II), on peut évaluer la proportion de l'intensité émise par le plasma qui provient des Al-I et celles provenant des Al-II. Cette proportion donne des indications sur le taux d'ionisation du panache d'ablation. Les impulsions femtosecondes conduisent à un plasma dont l'intensité est composée à 90.8% d'émission des atomes neutres et 9.2% d'Al-II (l'intensité émise par les espèces plus fortement ionisés est négligée). Les impulsions optimisées induisent une forte augmentation de la proportion d'émission des ions Al-II (33.3%) tandis que la proportion d'émission des Al-I est ramenée à 66.7% (figure 3.14).

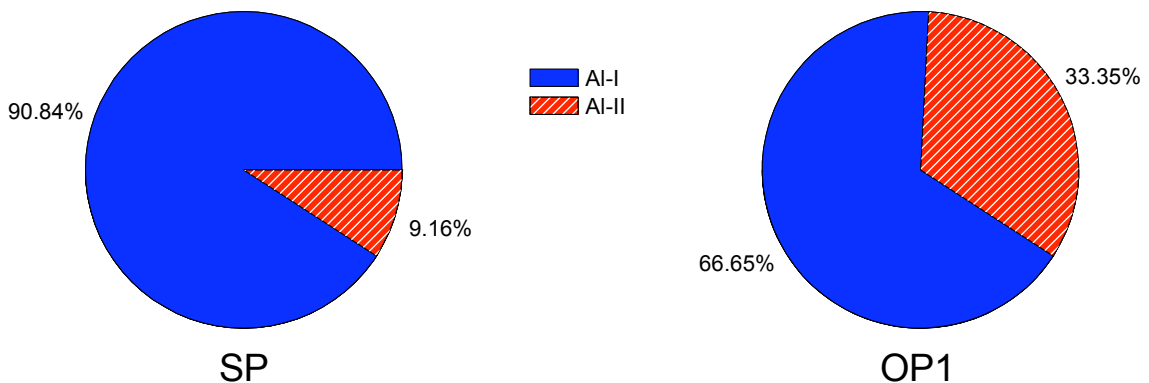


FIGURE 3.14 – Répartition de l'intensité d'émission du plasma entre les désexcitations des atomes d'aluminium neutres (Al-I) et ionisés une fois (Al-II) pour les impulsions femtosecondes (SP) et les impulsions de forme temporelle optimisée (OP1).

En supposant que les raies atomiques observées soient représentatives du comportement global du plasma, nous pouvons dire que l'emploi de la forme temporelle optimisée OP1 permet d'induire un taux d'ionisation du plasma plus important que celui obtenu avec des impulsions femtosecondes SP. L'intensité totale des raies étudiées, obtenue en sommant l'intensité de chaque raie, est plus faible avec les impulsions optimisées qu'avec les impulsions femtosecondes. Le facteur de multiplication entre la somme des raies d'émissions en régime femtoseconde et en régime optimisé est  $M_{tot} = 0.77 \pm 0.09$ . Cette diminution de l'intensité globale s'explique par le fait que l'on canalise une partie de l'énergie incidente du laser pour favoriser l'ionisation des atomes. La mise en forme ne modifiant pas l'énergie totale de l'impulsion, les impulsions optimisées permettent de générer des excitations de plus haute énergie mais en nombre plus restreint. L'ensemble de l'émission de désexcitation des espèces atomiques (atomes et ions) est donc réduit. Les taux d'ablation mesurés pour les impulsions femtosecondes SP et optimisées OP1 ne présentent pas de différence significative (de l'ordre de  $1200 \mu\text{m}^3/\text{tir}$ ). Le volume de matière ablatée étant constant, nous supposons donc que l'impulsion optimisée autorise un couplage énergétique plus important vers la fraction de matière éjectée sous forme gazeuse que l'impulsion femtoseconde. Cela devrait se traduire par une augmentation de la température du plasma.

Nous avons évalué la température d'excitation du plasma par la méthode des rapports d'intensité basée sur l'équation de Boltzmann en utilisant les transitions d'Al-I (c) à 308.22 nm et (j) à 394.40 nm, d'Al-II (p) à 559.33 nm et (y) à 705.66 nm ainsi que des raies émises par l'Al-III (g) et (m) à 361.24 et 451.26 nm. Les résultats sont résumés dans la table 3.3. Les valeurs mesurées pour les atomes neutres sont sujettes à caution car les raies employées se désexcitent vers le fondamental et sont éventuellement soumises aux phénomènes d'auto-absorption. De plus l'ensemble des mesures est fortement dépendant de la correction du signal spectral par les fonctions de réponses spectrales de chaque élément de la chaîne d'acquisition. Néanmoins, nous supposons qu'au moins le comportement qualitatif des températures est valide. Les résultats obtenus montrent qu'une explication de l'impact de la mise en forme des impulsions laser sur l'émission du plasma basée sur une variation de la température du plasma uniquement n'est pas suffisante. En effet, en tenant compte de la constance de la température mesurée pour les neutres et l'évolution de celle des Al-II, l'équation de Boltzmann (équation 1.16 et figure 3.8) ne permet pas de retrouver les facteurs d'évolution constatés expérimentalement sur les raies employées

Espèce	Température en K	
	SP	OP1
Al-I	$5300 \pm 400$	$5300 \pm 400$
Al-II	$22000 \pm 2000$	$20000 \pm 2000$
Al-III	$25000 \pm 2000$	$36000 \pm 5000$

TABLE 3.3 – Températures mesurées pour les différentes espèces Al-I, Al-II et Al-III avec les impulsions laser femtosecondes SP et optimisées OP1.



pour l'optimisation ( $M_{394.4/396.15nm}^I = 0.58 \pm 0.07$  pour les neutres et  $M_{358.7nm}^{II} = 3.2 \pm 0.4$  pour les ions). Les différences de température mesurées pour chaque état d'ionisation suggèrent de plus que la description du panache d'ablation par une seule température n'est pas adaptée à notre situation expérimentale.

### 3.4.1.2 Analyse de la forme temporelle optimisée

Pour améliorer la compréhension des mécanismes de réponse de l'émission du plasma d'aluminium à l'optimisation décrite ci-dessus, nous avons extrait de la distribution temporelle optimisée deux formes simplifiées représentatives de ses différentes caractéristiques (figure 3.15). En effet, l'impulsion optimisée semble composée de deux sous-structures : une distribution discrète de pics de durées de l'ordre de la centaine de femtoseconde et une enveloppe gaussienne de durée 6 ps. La partie discrète de la mise en forme conduit à choisir une première forme simplifiée en double impulsion avec un délai de 10 ps correspondant à un encadrement de la majorité de l'énergie de la forme temporelle OP1. Le second aspect de la distribution OP1 est directement reproduit par une impulsion étirée de durée environ 6 ps. Dans la suite de ce paragraphe, nous appellerons « DP » et « LP » respectivement les formes simplifiées en double pulse (avec délai de 10 ps) et impulsion étirée (durée de 6 ps). La figure 3.15 montre les acquisitions de cross-corrélation des distributions temporelles DP et LP.

Les formes DP et LP engendrent des modifications de l'émission des transitions considérées pour l'optimisation comme reporté sur la table 3.4. En effet, la distribution DP conduit à des facteurs multiplicateurs  $M_{358.7}^{II} = 2.8 \pm 0.3$ ,  $M_{394.4}^I = 0.40 \pm 0.05$  et  $M_{396.15}^I = 0.43 \pm 0.05$  tandis que l'on obtient pour LP  $M_{358.7}^{II} = 3.2 \pm 0.4$ ,  $M_{394.4}^I = 0.50 \pm 0.06$  et  $M_{396.15}^I = 0.52 \pm 0.06$ .

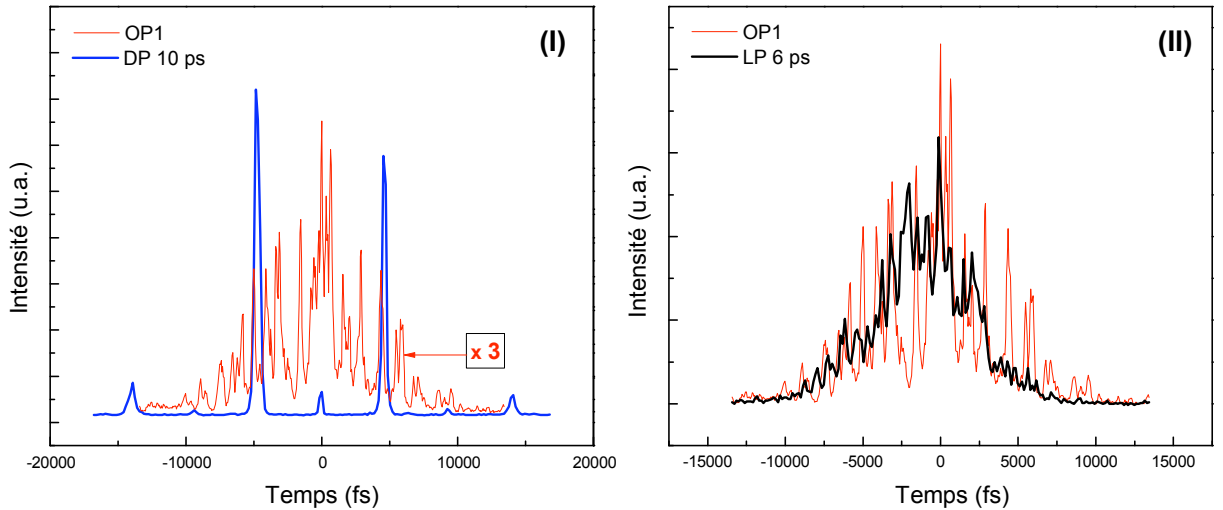


FIGURE 3.15 – Formes simplifiées extraites de la forme temporelle optimisée OP1. (I) Double impulsion avec un délai de 10 ps (le signal de OP1 est multiplié par 3). (II) Impulsion étirée de durée 6 ps.

Espèce	Longueur d'onde (nm)	Facteur multiplicatif $M$		
		OP1	DP 10 ps	LP 6 ps
Al II (a)	281.7014	$2.9 \pm 0.4$	$1.9 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.3$
Al I (c)	308.21529	$0.54 \pm 0.07$	$0.44 \pm 0.05$	$0.56 \pm 0.07$
Al I (d)	309.27099 et 309.28386	$0.56 \pm 0.07$	$0.44 \pm 0.05$	$0.54 \pm 0.07$
Al II (e)	de 358.6557 à 358.7450	$3.2 \pm 0.4$	$2.8 \pm 0.3$	$3.2 \pm 0.4$
Al I (j)	394.40058	$0.54 \pm 0.07$	$0.4 \pm 0.05$	$0.50 \pm 0.06$
Al I (k)	396.15200	$0.59 \pm 0.07$	$0.43 \pm 0.05$	$0.52 \pm 0.06$
Al II (o)	466.3056	$3.6 \pm 0.4$	$3.4 \pm 0.4$	$4.0 \pm 0.5$
Al II (p)	559.3302	$2.0 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.3$
Al II (r)	622.6193	$1.6 \pm 0.2$	$1.6 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.3$
Al II (s)	623.334 et 623.3469	$2.3 \pm 0.3$	$2.7 \pm 0.3$	$2.5 \pm 0.3$
Al II (t)	624.480, 624.493 et 624.510	$3.1 \pm 0.4$	$3.2 \pm 0.4$	$3.9 \pm 0.5$
Al II (x)	704.206	$1.9 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.2$
Al II (y)	705.660	$2.6 \pm 0.3$	$1.7 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2$
Raies Al I (c), (d), (j) et (k)		$0.56 \pm 0.07$	$0.43 \pm 0.05$	$0.53 \pm 0.06$
Raies Al II (a), (e), et (o) à (x)		$2.8 \pm 0.3$	$2.7 \pm 0.3$	$3.0 \pm 0.4$
Total des raies (a) à (x)		$0.77 \pm 0.09$	$0.63 \pm 0.08$	$0.75 \pm 0.09$

TABLE 3.4 – Evolution des raies spectroscopiques étudiées en fonction de la forme temporelle (OP1 forme issue de l'optimisation, DP double impulsion avec délai de 10 ps et LP impulsion étirée avec durée de 6 ps). Les raies utilisées pour l'optimisation sont grisées. Le facteur multiplicatif se rapporte à une impulsion courte femtoseconde (SP).

On peut ainsi constater que chacune de ces deux formes favorise l'augmentation du fitness par des biais différents. La double impulsion entraîne une diminution plus importante de l'émission des atomes neutres alors que l'impulsion étirée est plus efficace pour l'augmentation du signal ionique. Les autres raies subissent aussi des modifications dont le détail est donné dans la table 3.4. Globalement, l'ensemble de l'émission des raies ioniques est favorisée pour les formes DP et LP dans des proportions très proches de l'augmentation obtenue avec OP1. L'intensité associée aux raies neutres est réduite par l'impulsion étirée LP de façon similaire à OP1 tandis que la double impulsion DP entraîne une réduction plus importante. Les deux formes temporelles DP et LP conduisent par ailleurs à des plasmas présentant des répartitions de l'émission optique du plasma étudiée entre les espèces ioniques (Al-II) et neutres (Al-I) similaires. Pour la double impulsion avec un délai de 10 ps, l'émission est partagée entre 38.6% de l'intensité provenant des atomes ionisés une fois et 61.4% issue des transitions des atomes neutres. L'impulsion étirée de durée 6 ps conduit à un signal fractionné entre 36.5% d'émission ionique (Al-II) et 63.5% d'émission neutre. Avec les mêmes réserves qu'au paragraphe précédent, on peut donc supposer que les taux d'ionisation du panache d'ablation sont de nouveau plus importants que celui obtenu avec SP. Enfin, la somme de l'intensité de toutes les raies étudiées est fortement diminuée pour la forme DP et subit avec LP une réduction similaire à celle observée pour OP1. Les taux d'ablation associés aux formes temporelles DP et LP sont toujours sensiblement les mêmes que celui associé à SP ( $1200 \mu\text{m}^3/\text{tir}$ ) et indiquent de la même façon que précédemment que les formes temporelles LP et DP permettent une canalisation de l'énergie incidente vers la fraction gazeuse de la matière ablatée.

Il est intéressant d'explorer la réponse du plasma si on modifie le délai de la double impulsion autour de 10 ps et la durée de l'impulsion étirée autour de 6 ps. La figure 3.16 illustre ces modifications pour les transitions ioniques (e), (o) et (p) ainsi que neutres (j) et (k). On constate que les formes DP (10 ps) et LP (6 ps) correspondent à des situations extrêmes (éventuellement locales) ou des situations saturées pour les raies étudiées. Cette figure est semblable à la figure 3.7 de l'étude préliminaire mais pour des délais et des durées d'impulsions plus importants (dictés par l'analyse de OP1). Nous pouvons constater que les formes DP et LP engendrent le maximum d'émission pour les raies ioniques dont, en particulier, le groupe de raies d'Al-II (e) utilisées pour l'optimisation.

Nous avons de nouveau utilisé les raies d'Al-I (c) et (j), d'Al-II (p) et (y) ainsi que celles d'Al-III (g) et (m) afin de déterminer la température du plasma généré par ces deux impulsions. Les résultats sont présentés dans la table 3.5. Encore un fois, l'évolution de l'émission du plasma ne s'explique pas par la variation de la température en suivant l'équation de Boltzmann (équation 1.16 et figure 3.8) et il semble nécessaire de définir une température d'excitation par état d'ionisation. Ceci peut s'expliquer par un écart à l'équilibre thermodynamique local. Les plasmas générés par ablation laser n'étant pas homogènes [95], on peut aussi attribuer ces ré-

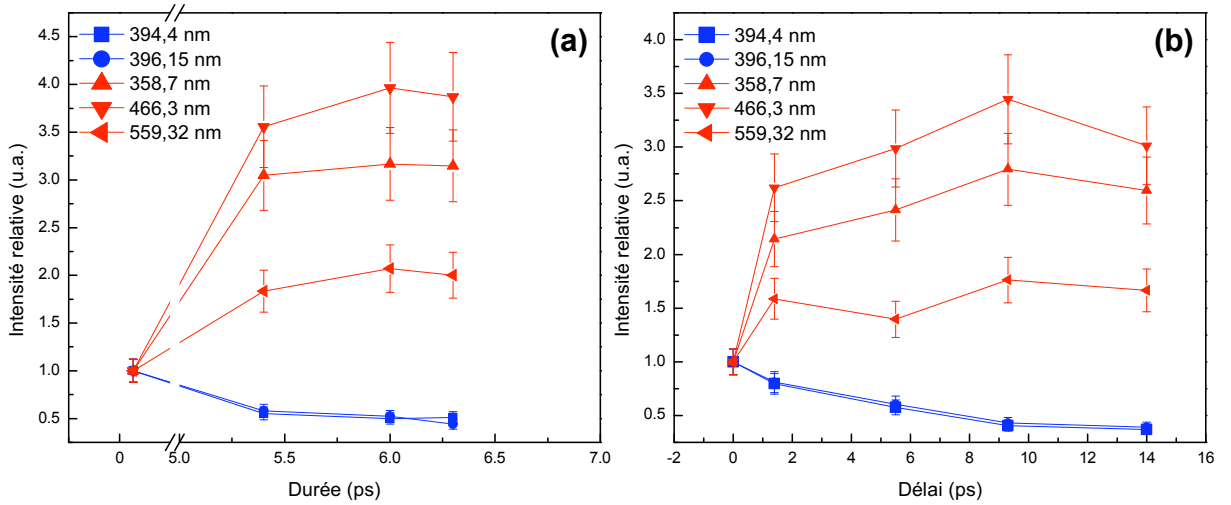


FIGURE 3.16 – Raies spectroscopiques avec extrémum pour LP (a) et DP (b).

Espèce	Température en K	
	DP	LP
Al-I	$5600 \pm 400$	$5600 \pm 400$
Al-II	$24000 \pm 2000$	$19000 \pm 2000$
Al-III	$28000 \pm 3000$	$31000 \pm 3500$

TABLE 3.5 – Températures mesurées pour les différentes espèces Al-I, Al-II et Al-III avec les doubles impulsions DP et les impulsions étirées LP.

sultats à l'intégration spatiale du signal enregistré [93]. De tels résultats pourraient de plus être associés au phénomène de diffusion ambipolaire des espèces chargées qui permettrait au plasma d'ablation de garder la mémoire de l'état d'ionisation effectif au moment de sa formation. On parle alors de « Frozen Ionization » [64, 110].

On peut néanmoins conclure que l'émission optique du plasma induite par l'impulsion longue LP reproduit bien celle obtenue avec l'impulsion optimisée OP1, tandis que la double impulsion DP génère moins de signal issu des ions monochargés mais aussi une intensité totale du plasma réduite. Cela suggère que l'excitation est canalisée vers des états de plus haute excitation (en particulier en produisant des atomes fortement ionisés que nous n'étudions pas ici). Si l'on classe les formes temporelles des impulsions laser en fonction des taux d'ionisation du plasma qu'elles induisent, on obtient SP (minimum), OP, LP et enfin DP (maximum). De façon générale, nous supposons que les impulsions OP et LP améliorent le couplage énergétique avec la cible grâce à un étalement temporel du dépôt de l'énergie. Dans le cas de la double impulsion, il est envisagé que la première impulsion crée des conditions favorables à l'absorption de la seconde induisant un couplage énergétique accru.

Une interprétation plus complète des effets induits sur le panache d'ablation par l'emploi des formes temporelles optimisées pour les impulsions laser (avec en particulier la description de la température des espèces) sera proposée en lien avec les résultats de simulation numérique (paragraphe 3.4.1.5). Nous allons maintenant compléter l'investigation de l'émission optique du plasma par une étude de la géométrie de l'expansion du panache par imagerie directe de la lumière émise par la matière ablatée.

### 3.4.1.3 Géométrie d'expansion du plasma

Afin de caractériser spatialement le comportement du panache d'ablation en fonction des distributions temporelles de l'énergie laser (femtoseconde SP, optimisée OP1, en double impulsion avec un délai de 10 ps DP et en impulsion étirée de durée 6 ps LP), nous avons réalisé des photographies par caméra CCD intensifiée rapide du plasma dans le domaine Ultra-Violet - Visible (350 à 800 nm) pour chaque distribution temporelle.

Aucune différence significative de géométrie d'expansion n'est observée lorsqu'on change la forme temporelle des impulsions laser. La photographie (enregistrée entre 300 et 400 ns) du plasma généré par les impulsions femtosecondes non-mises en formes OP1 est donnée dans la figure 3.17 (I). Les parties (II) et (III) de cette même figure présentent les distributions angulaires normalisées à 5 mm et à 15 mm de la surface. Ces distributions sont similaires quelle que soit la forme temporelle de l'impulsion laser confirmant que la géométrie d'expansion du plasma n'est pas significativement modifiée par la mise en forme temporelle du dépôt énergétique. Comme nous l'avons rappelé au paragraphe 3.2.2, ce type de distribution angulaire peut être décrit comme proportionnel à  $\cos^p\theta$  [108] avec  $\theta$  l'angle par rapport à la normale de la surface de

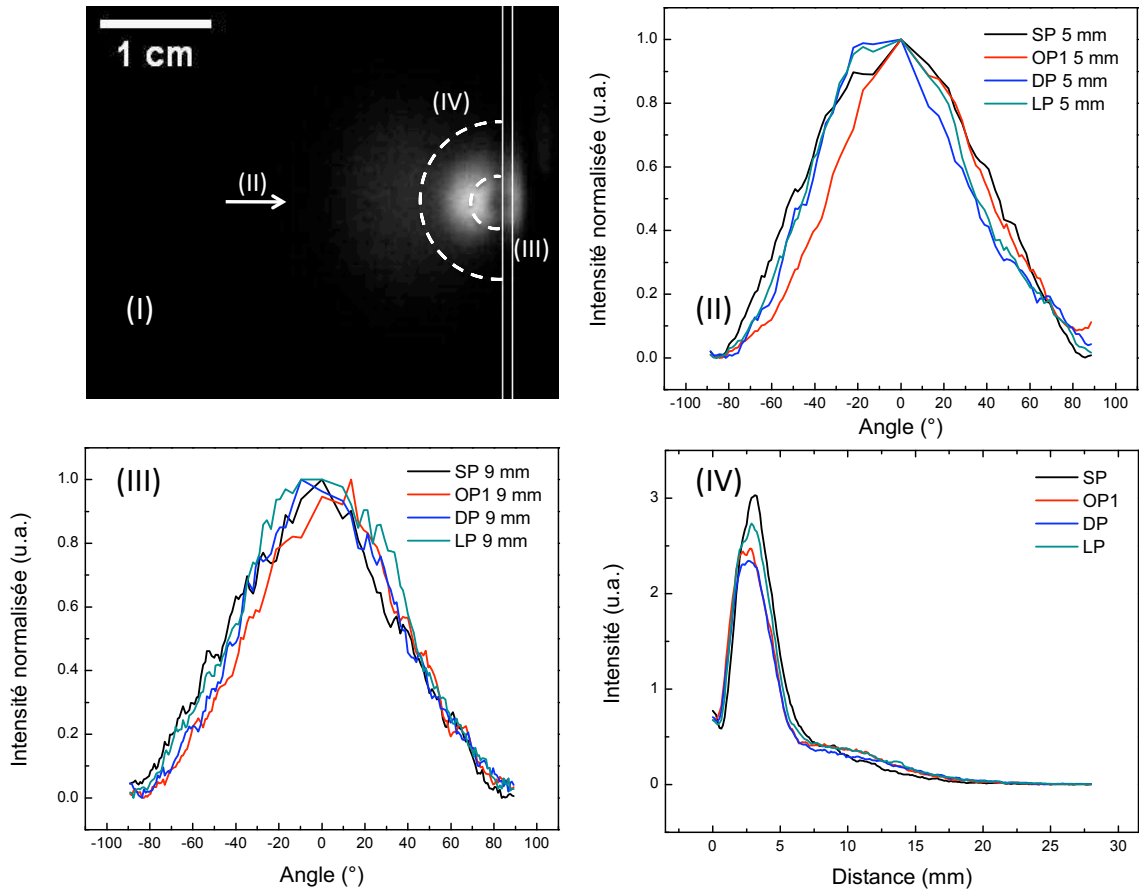


FIGURE 3.17 – (I) Photographie du plasma en UV-Visible pour une impulsion femtoseconde de type SP entre 300 et 400 ns. (II) et (III) Distributions angulaires normalisées de l'intensité à respectivement 5 et 15 mm de la surface pour les formes temporelles SP, OP1, DP et LP entre 300 et 400 ns. (IV) Distributions de l'intensité suivant une droite normale à la surface pour les formes temporelles SP, OP1, DP et LP entre 300 et 400 ns.

la cible. On trouve  $p$  voisin de 2 pour toutes les formes temporelles indiquant une expansion associée à une fréquence de collision importante.

D'autre part, les distributions de l'intensité en fonction de la distance à la surface de la cible pour les différentes impulsions laser (en intégrant le signal entre 300 et 400 ns) sont données sur la partie (IV) de la figure 3.17. Nous constatons que le plasma présente une zone fortement émettrice (distance à la surface  $< 7.5$  mm) et une zone plus faiblement émettrice à l'avant du panache (distance à la surface  $> 7.5$  mm). Ces deux zones présentent le même type d'expansion comme l'illustre les parties (II) et (III) de la figure 3.17 (avec dans les deux cas un paramètre  $p$  voisin de 2). Néanmoins, nous observons des différences d'intensité d'émission optique du plasma entre les différentes configurations. Bien que la position du maximum d'intensité ne varie pas, sa valeur change en fonction des différentes formes temporelles des impulsions. L'impulsion femtoseconde SP produit l'intensité la plus grande tandis que la double impulsion DP

engendre l'émission optique la plus faible. LP et OP1 induisent une intensité d'émission optique intermédiaire (légèrement plus importante pour LP que pour OP1). Ces observations sont cohérentes avec la diminution reportée au paragraphe précédent de l'intensité cumulée de toutes les raies spectroscopiques étudiées.

En conclusion, l'observation directe de l'émission optique du plasma d'ablation indique que l'emploi des formes temporelles OP1, LP ou DP ne modifie pas sensiblement la géométrie de l'expansion par rapport à l'impulsion femtoseconde SP et confirme que l'intensité lumineuse totale émise par le plasma est réduite par l'emploi de OP1 ou LP et minimale avec DP. Pour compléter les informations fournies par l'étude de l'émission optique du plasma sur les caractéristiques du panache d'ablation, nous allons maintenant comparer les propriétés des couches minces produites avec les différentes formes temporelles SP, OP1, DP et LP.

#### 3.4.1.4 Conséquences pour le dépôt de couches minces

L'évolution des caractéristiques des films minces produits par ablation laser en fonction de la mise en forme temporelle des impulsions présente un intérêt important pour les applications de dépôt par ablation laser impulsif PLD en fournissant un paramètre laser de contrôle du procédé supplémentaire (en plus de la fluence dont l'effet a été étudié ci-dessus et de la taille du spot d'irradiation [70]).

Nous avons donc étudié l'impact de la mise en forme temporelle du faisceau laser sur les caractéristiques des couches minces réalisées respectivement avec les impulsions femtosecondes (SP), optimisées (OP1), étirées de durée 6 ps (LP) et les doubles impulsions avec un délai de 10 ps (DP). Les dépôts sont élaborés sur des substrats de silicium monocristallins avec des impulsions de fluence laser  $5.8 \text{ J/cm}^2$  (taux de répétition 1 kHz) et une distance entre la cible et le substrat de 36 mm. La durée d'irradiation pour chaque dépôt est constante (15 minutes) assurant que la quantité totale d'énergie mise en jeu est la même pour chaque configuration. Par commodité, nous repérerons dans la suite par l'acronyme D-SP (respectivement D-OP1, D-DP et DP-LP) le dépôt généré par les impulsions SP (respectivement OP1, DP et LP).

L'étude de la topologie des films par profilomètre optique permet d'évaluer leur épaisseur à partir de la mesure de la différence de hauteur entre le film et la zone couverte par les fixations du substrat. Les résultats sont présentés dans la table 3.6.

Forme temporelle de l'impulsion laser	Epaisseur du dépôt en nm
SP	250
OP1	150
DP	150
LP	250

TABLE 3.6 – Epaisseur des dépôts en fonction de la forme temporelle des impulsions laser.

Les films D-SP et D-LP présentent une épaisseur plus élevée que les dépôts D-OP1 et D-DP. Nous rappelons que le taux d'ablation (évalué à partir des cratères d'ablation) ne change pas sensiblement avec la mise en forme temporelle des impulsions. Cette différence d'épaisseur des couches ne peut donc pas s'expliquer par une variation de la quantité totale de matière ablatée. De plus, nous avons montré au paragraphe précédent que les impulsions mises en forme OP1, DP et LP induisaient une géométrie d'expansion du plasma équivalente à celle générée par SP. Un changement de la distribution angulaire de la matière ablatée ne peut donc pas non plus expliquer les épaisseurs de couche mesurées. La différence constatée du point de vue de l'épaisseur des films doit donc s'expliquer par une modification de l'état de la matière ablatée en fonction de la forme temporelle du dépôt d'énergie laser.

Afin de connaître la morphologie des films produits avec les différentes formes temporelles des impulsions laser, nous avons analysé les dépôts par microscopie électronique à balayage. Les figures 3.18 et 3.19 montrent les images MEB de chacun des dépôts avec deux grossissements différents. On peut constater que la surface des films est couverte de nanoparticules mais leurs densités et distributions de tailles varient fortement avec les formes temporelles. Ces distributions de la taille des nanoparticules sont reportées sur la figure 3.20 (I). La densité de nanoparticules (rayons compris entre 50 et 200 nm) est la plus grande pour l'impulsion courte SP, puis diminue pour les impulsions longue LP et optimisée OP1. La double impulsion DP conduit à la plus faible densité de nanoparticules. De plus, le dépôt D-DP présente de nombreuses gouttes (diamètre de l'ordre de 500 nm) absentes des autres couches minces. Les nanoparticules de tailles moyennes (à partir de 150 nm) sont déposées en quantité similaire pour les quatre films.

La normalisation (par rapport au nombre total de nanoparticules) du comptage des particules pour chaque rayon entre 50 et 200 nm montre que l'abondance relative des particules de différentes tailles n'est pas sensiblement influencée par la mise en forme temporelle (figure 3.20 partie II). Pour l'ensemble des distributions temporelles du dépôt énergétique étudiées ici (SP, OP1, LP et DP), l'abondance relative en échelle logarithmique présente un comportement linéaire en deux étapes déjà reporté dans plusieurs publications [109, 130]. Dans notre cas, les nanoparticules de rayons compris entre 50 et 80 nm suivent une distribution  $f(r) \propto r^{-2}$  tandis que les plus grosses particules (90 à 200 nm de rayon) vérifient  $f(r) \propto r^{-3.7}$ .

Grâce à une collaboration avec Stephane Valette de l'Ecole Centrale de Lyon, nous avons pu mener une analyse des dépôts par diffraction de rayons X (XRD) qui apporte deux informations d'importance. Les diffractogrammes de rayons X associés à la cible et aux quatre dépôts sont présentés sur la figure 3.21 partie (I). Dans un premier temps, on constate que la structure cristalline des dépôts n'est pas la même que celle de la cible. En effet, cette dernière apparaît polycristalline (diffraction importante pour les orientations 220 et 311) alors que les dépôts présentent une structure quasi monocristalline (un seul pic correspondant à l'orientation 111).

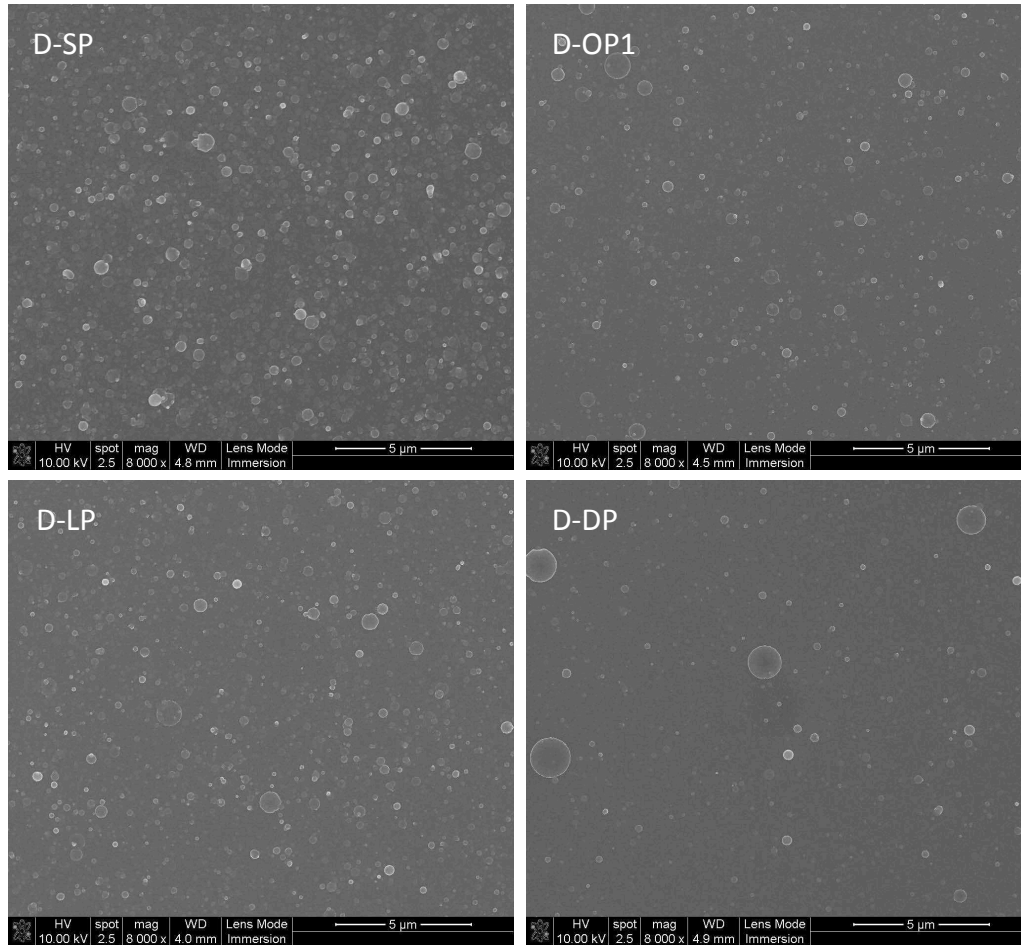


FIGURE 3.18 – Couches minces d'aluminium réalisées avec différentes impulsions laser : femto-seconde SP, optimisée OP1, étirée de durée 6 ps LP et double pulse avec un délai de 10 ps DP (grossissement 8000).

L'aluminium déposé est donc supposé avoir subi une recristallisation par rapport à l'aluminium de la cible, ce qui implique le passage par un état voisin de l'état liquide et indique que la spallation (ablation par formation de cavités dans le solide) n'est pas une voie privilégiée pour l'ablation.

La deuxième constatation concerne les différences cristallographiques entre les quatre dépôts D-SP, D-OP1, D-DP et D-LP. La partie (II) de la figure 3.21 présente les spectres de diffractions des dépôts. L'intensité du pic de diffraction (111) est dépendante de la forme temporelle utilisée. Elle est maximale pour le film D-SP, réduite pour D-DP et minimale pour les films D-OP1 et D-LP. La structure cristalline des différents dépôts étant la même, cette augmentation d'intensité du pic ne peut s'expliquer que par une plus grande épaisseur et / ou par une augmentation de texturation et / ou une augmentation du taux de cristallinité du dépôt. Cela peut être élucidé à partir de la mesure de la largeur à mi hauteur du pic (111) dans les quatre configurations. Cette largeur peut être reliée à la taille des domaines cohérents de



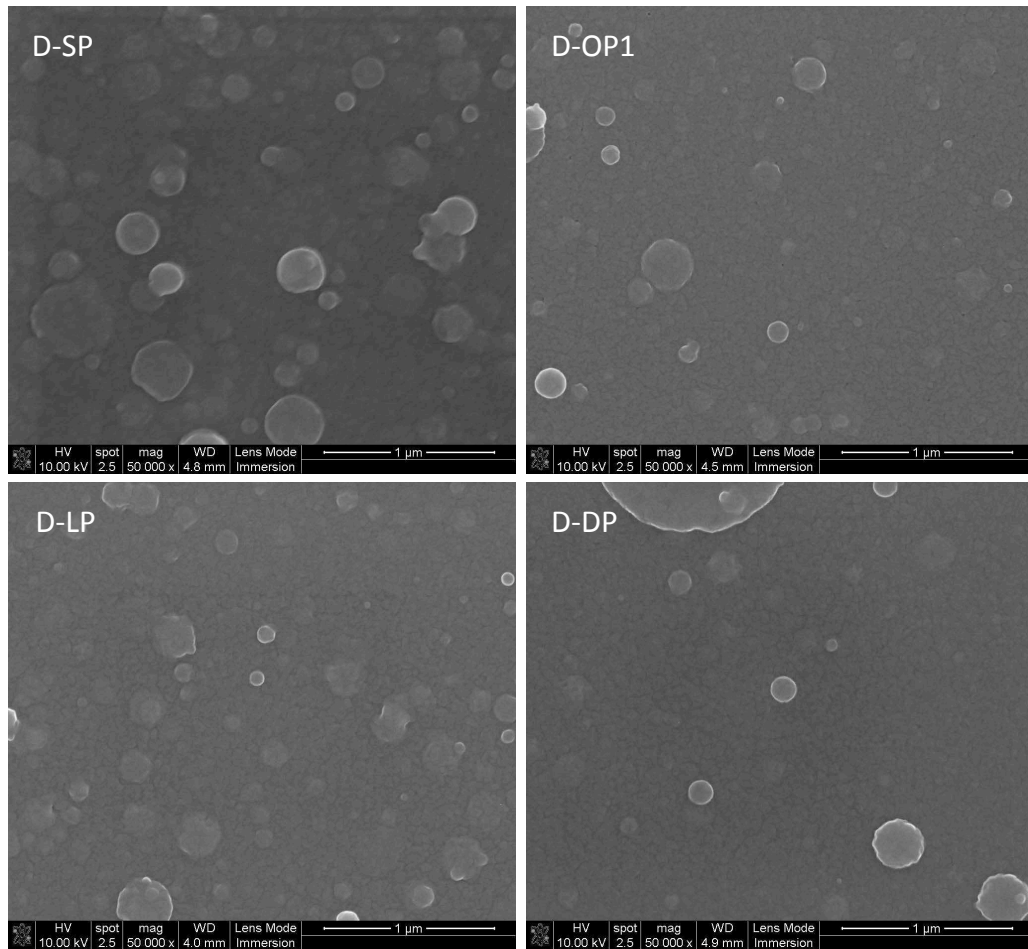


FIGURE 3.19 – Couches minces d'aluminium réalisées avec différentes impulsions laser : femto-seconde SP, optimisée OP1, étirée de durée 6 ps LP et double pulse avec un délai de 10 ps DP (grossissement 50000).

diffraction (par la formule de Scherrer [140]) et donc indirectement aux taux de cristallinité des dépôts. Il apparaît que le taux de cristallinité n'est pas le même pour tous les dépôts. Les couches réalisées avec l'impulsion femtoseconde et la double impulsion présentent des tailles de domaines cohérents de diffractions plus importantes (16.96 nm pour D-SP et 17.32 pour D-DP) que les films associés à l'impulsion optimisée ou à l'impulsion étirée (15.86 nm pour D-OP1 et 15.24 nm pour D-LP). Bien que les processus expliquant cette différence ne soient pas encore élucidés, ces observations indiquent une similarité des mécanismes d'ablation induits par SP et DP (couplage énergétique ultra-bref), et par OP et LP (pour lesquelles le couplage de l'énergie laser est étiré jusqu'à l'échelle de la picoseconde).

En conclusion et en nous appuyant sur la discussion des mécanismes de formation des nanoparticules présentée plus haut (paragraphe 3.2.3), nous supposons que la densité de nanoparticules présentes à la surface des films peut être associée à la fraction de matière ablatée qui

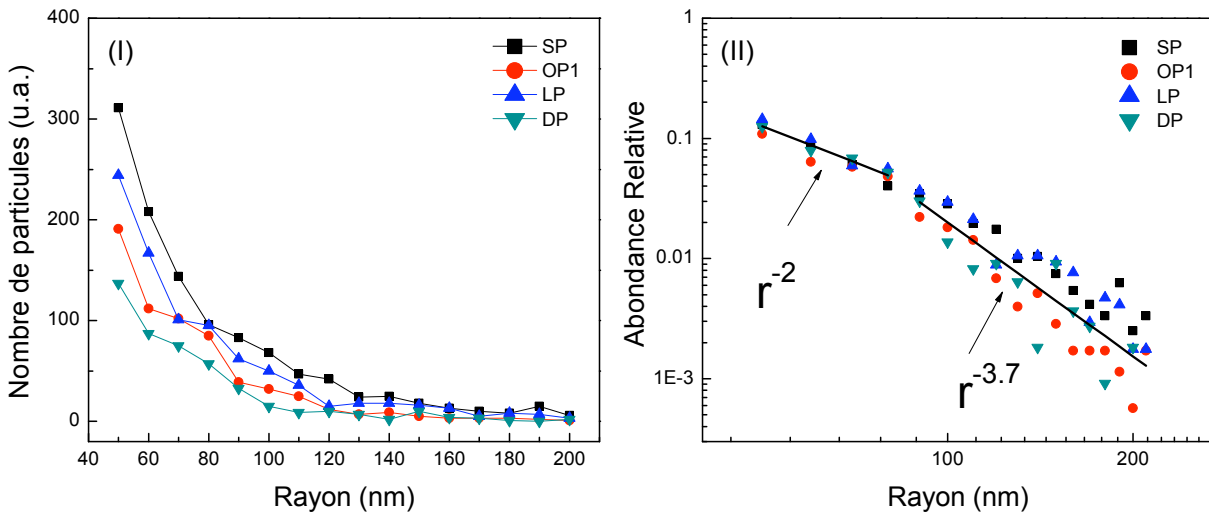


FIGURE 3.20 – (I) Distributions des particules en fonction de leur rayon pour les impulsions SP, OP1, DP et LP. (II) Abondance relative des nanoparticules en fonction du rayon en échelle logarithmique pour les différentes formes temporelles.

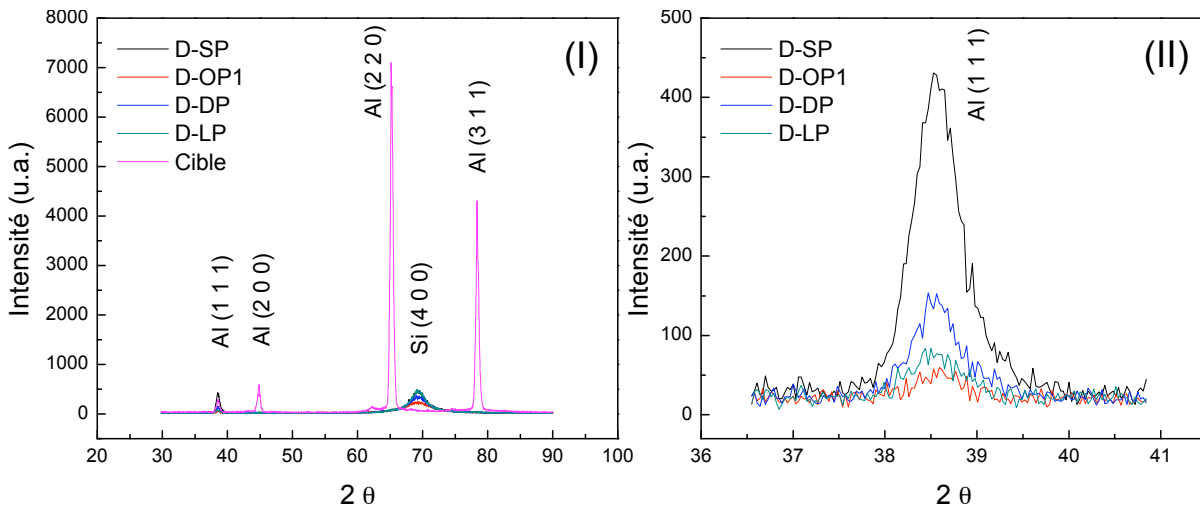


FIGURE 3.21 – (I) Comparaison des diffractogrammes de rayons X de la cible d'aluminium et des dépôts D-SP, D-OP1, D-DP et D-LP élaborés avec les impulsions laser de formes temporelles SP, OP1, DP et LP. (II) Diffractogrammes de rayons X des dépôts D-SP, D-OP1, D-DP et D-LP « zoomés » sur le pic de diffraction de l'aluminium (111).

est éjectée sous forme liquide. En tenant compte de l'intensité totale de la lumière émise par le plasma et de l'intensité des raies ioniques, nous suggérons donc que la fraction de la matière ablatée qui est éjectée sous forme gazeuse est minimale avec les impulsions femtosecondes SP, puis augmente avec l'impulsion étirée de durée 6 ps LP et l'impulsion optimisée OP1 pour enfin devenir maximum avec la double impulsion de délai de séparation 10 ps DP. Pour approfondir notre compréhension, nous allons maintenant confronter les données expérimentales avec les résultats de simulations issues du code hydrodynamique 1D décrit au chapitre 2. Une discussion approfondie sera menée afin de tenter d'accéder aux mécanismes d'interactions présentés au chapitre 1.

### 3.4.1.5 Simulations et discussion

Les simulations présentées ici sont réalisées avec le code hydrodynamique lagrangien 1D développé par J. P. Colombier et décrit au chapitre 2. Les calculs numériques permettent d'obtenir l'état de la matière en tout instant après l'irradiation. Il est donc possible de construire les trajectoires thermodynamiques simulées des couches de matière en fonction de leur profondeur initiale pour chaque type de forme temporelle du couplage énergétique.

#### Trajectoires thermodynamiques :

La figure 3.22 présente les trajectoires des différentes couches de matières (jusqu'à 200 nm de profondeur) dans des diagrammes Densité-Température usuellement employés pour décrire les mécanismes d'ablation, comme nous l'avons vu au chapitre 1. Le point critique CP est repéré par une étoile. Les parties hachurées indiquent les zones de coexistence liquide - gaz (L-G) et liquide - solide (S-L). La zone hachurée et grisée indique la phase instable mécaniquement qui est limitée par la ligne spinodale (Sp). On peut observer différents types de comportements en fonction de la profondeur dans le matériau et de la distribution temporelle du dépôt énergétique.

Les couches de surface (0.01 à 10 nm) passent au-dessus du point critique et atteignent les faibles densité à haute température puis se refroidissent. Ces trajets thermodynamiques traduisent la transition directe de la fraction du matériau associée vers l'état de plasma. Les mailles très voisines de la surface (0.01 nm et 1 nm) subissent un chauffage doublé d'une expansion dès les premiers instants de l'interaction quelle que soit la forme temporelle de l'impulsion laser. Néanmoins, cette dernière influe sur la température maximale atteinte par ces couches superficielles. L'impulsion femtoseconde SP entraîne une température superficielle maximale de l'ordre de 50000 K (atteinte en 11 ps) tandis que l'impulsion optimisée OP1 et l'impulsion étirée de durée 6 ps permettent d'atteindre respectivement 100000 et 90000 K (en 26 ps). La double impulsion avec un délai de 10 ps produit la plus haute température à la surface (environ 175000 K atteinte en 22 ps).

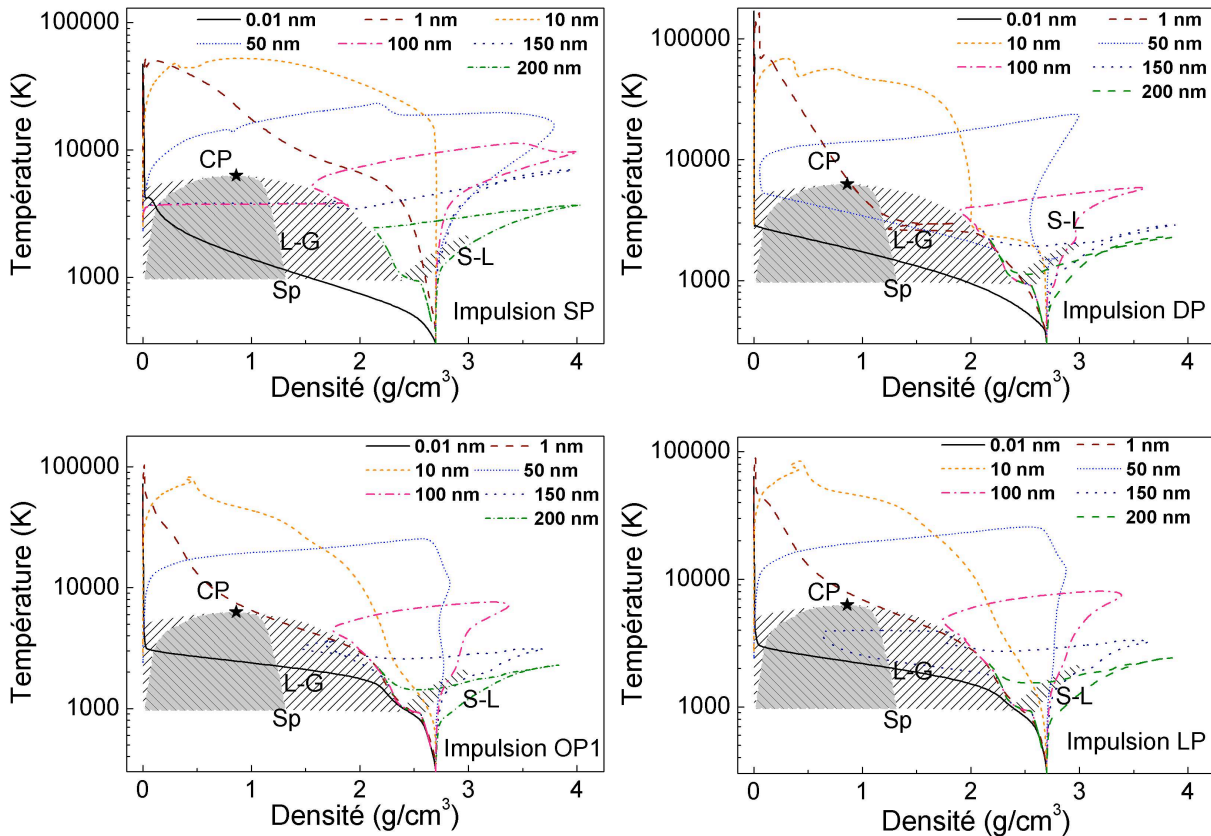


FIGURE 3.22 – Trajectoires thermodynamiques de la matière en fonction de la profondeur initiale dans des diagrammes Densité-Température pour les quatre formes temporelles étudiées SP, OP1, LP et DP. Le point critique CP est repéré par une étoile. Les parties hachurées indiquent les zones de coexistence liquide - gaz (L-G) et liquide - solide (S-L). La zone hachurée et grisée indique la phase instable mécaniquement qui est limitée par la ligne spinodale (Sp).

Les couches voisines de 10 nm suivent le même chemin sur-critique, mais le maximum de température est atteint à densité plus élevée et l'expansion se termine par un refroidissement jusqu'à atteindre les plus faibles densités. L'impulsion femtoseconde SP provoque un chauffage à volume constant de ces couches jusqu'à 15 000 K (pendant environ 1 ps) puis le matériau s'étend et atteint la température maximale d'environ 50000 K (3 ps après le début de l'impulsion laser) avant de refroidir en terminant l'expansion. Les impulsions OP1 et LP induisent un chauffage doublé d'une expansion dès le commencement du processus jusqu'à atteindre 20 ps après le début de l'interaction les températures maximales de 80000 K pour OP1 et 85000 K pour LP. La double impulsion génère une évolution de la couche de matière en deux étapes. La première impulsion provoque le chauffage isochorique du matériau (jusqu'à environ 2000 K) qui atteint l'état liquide puis s'étend jusqu'à approcher la ligne binodale. La deuxième impulsion est alors absorbée et entraîne un second chauffage à volume constant suivi d'une expansion. La température maximale (environ 70000 K à 33 ps) est atteinte puis le matériau se refroidit en

s'étendant encore.

La couche de matière initialement à 50 nm dans la profondeur du matériau marque l'apparition d'un comportement différent de celui des mailles de surface : la température maximale (environ 25000 K pour toutes les distributions temporelles étudiées) est atteinte rapidement puis le matériau subit une expansion et un refroidissement quasi isentropiques. L'impulsion femtoseconde SP se caractérise par un chauffage accompagné d'une forte compression jusqu'à 10 ps et le maximum de température est atteint à 20 ps. Les chauffages induits par les impulsions optimisée (OP1) et longue (LP) sont quasiment isochoriques (20 premières ps). Le comportement induit par la double impulsion est remarquable. On observe de nouveau le chauffage en deux étapes successives. La première impulsion porte le matériau dans la phase de coexistence solide liquide avec une légère compression en fin de chauffage, puis après une légère expansion, la deuxième impulsion est absorbée induisant une deuxième phase de compression (jusqu'à 17 ps). Cette phase est alors suivie d'une détente rapide (jusqu'à 700 ps) puis le matériau revient à haute densité (liquide) en passant sous le point critique (à environ 2 ns) pour finalement se refroidir le long de la ligne binodale.

Quelle que soit la forme temporelle du dépôt énergétique, les couches plus profondes (mailles à 100 et 150 nm) subissent une forte compression provoquée par le chauffage (pendant 10 ps pour SP et 25 ps pour OP1, LP et DP) puis se détendent jusqu'à atteindre la ligne binodale (en environ 100 ps). La température maximale atteinte par cette zone du matériau est la plus haute avec l'impulsion femtoseconde SP (11000 K). Les impulsions OP1 et LP conduisent à des températures plus faibles (respectivement 7500 et 8000 K) et la double impulsion provoque le chauffage le plus faible (6000 K). Dans le cas de l'impulsion femtoseconde SP, cette couche de matière pénètre dans la zone métastable de coexistence liquide - gaz puis traverse la limite spinodale à température quasi constante (3700 K) pour terminer son expansion à l'état gazeux. Les impulsions optimisée OP1 et étirée LP induisent un comportement différent. En effet, dans ces deux cas la maille à 100 nm ne pénètre pas dans la zone métastable mais se refroidit le long de la ligne binodale tandis que la maille inférieure rentre dans la zone de coexistence (franchit même la ligne spinodale pour LP) en se détendant puis la densité ré-augmente jusqu'à revenir à la densité du liquide (à 2 ou 3 ns après le début de l'impulsion) et se refroidir le long de la ligne binodale. Enfin dans le cas de la double impulsion DP, la couche de matière ne rentre pas dans la zone métastable mais se relaxe le long de la ligne de coexistence liquide - gaz.

Pour terminer, la maille la plus profonde étudiée (200 nm) subit la même évolution pour toutes les formes temporelles des impulsions laser. La matière subit alors une forte compression pendant le chauffage (jusqu'à 17 ps pour SP et environ 30 ps pour OP1, LP et DP) puis se détend en se refroidissant jusqu'à atteindre la limite de coexistence liquide - gaz pour ensuite se relaxer suivant la ligne binodale. Néanmoins, des différences sont constatées du point de vue de la température atteinte après le chauffage. En effet, l'impulsion SP induit le chauffage le

plus important (3700 K) puis provoque une expansion adiabatique dans la phase liquide. Les trois autres formes temporelles conduisent à des températures moins importantes (2300 K pour OP1, 2400 K pour LP et 2300 K pour DP) et l'expansion du matériau passe par la zone de coexistence du solide et du liquide. Pour les trois distributions temporelles mises en forme, la température atteint alors un minimum en environ 80 ps (1400 K pour OP1, 1500 K pour LP et 1100 K pour DP) puis ré-augmente en suivant la limite binodale jusqu'à un nouveau maximum (2200 K en 350 ps pour OP1 et LP ainsi que 2100 K pour DP en 1 ns).

Remarquons que les mailles étudiées ont été choisies pour permettre la comparaison entre les différentes distributions temporelles de l'énergie incidente. Les comportements mis en évidence ne sont donc que des tendances indiquant quel type de chemin thermodynamique domine l'évolution du matériau à une certaine profondeur en fonction de la mise en forme des impulsions laser. L'absence d'un type de trajet ne veut pas dire qu'il n'existe pas mais plutôt qu'il n'est pas dominant. Quoi qu'il en soit, on constate que les simulations prédisent un chauffage de la surface plus important avec les impulsions laser mises en formes (OP1, LP et DP) qu'avec les impulsions femtosecondes (SP) conformément aux résultats expérimentaux présentés dans les paragraphes précédents.

### Distributions spatiales de la densité atomique, de la température et de la proportion des ions du plasma :

Afin de comparer les résultats numériques et expérimentaux du point de vue de l'émission optique du plasma, la densité  $n$  en atomes/m<sup>3</sup> et la température  $T$  en K de chaque maille de la simulation sont calculées à 250 ns après le dépôt de l'énergie laser. Cet intervalle correspond au centre de la fenêtre temporelle utilisée pour les acquisitions de l'émission du panache d'ablation. Les valeurs de  $n$  et de  $T$  sont ensuite utilisées pour obtenir un taux d'ionisation moyen par atome  $Z^*$  en  $e^-$ /atome grâce aux valeurs données par le centre de Los Alamos [141]. On obtient donc la densité électronique  $n_e = Z^*.n$  en  $e^-$ /m<sup>3</sup> pour chaque maille du matériau. De plus, la loi de Saha est utilisée pour calculer les rapports  $S_k = N_{k+1}.n_e/N_k$  avec  $N_k$  la densité d'atomes ionisés  $k$  fois. La densité électronique peut s'écrire comme la somme de la contribution de chaque ion :  $n_e = \sum_{k=1}^{k_{max}} k.N_k$  soit  $n_e = N_1 + \sum_{k=2}^{k_{max}} k.N_k$  avec  $k_{max}$  suffisamment élevé pour prendre en compte les espèces significatives du plasma (nous avons pris  $k_{max} = 13$ ). De plus, la loi de Saha permet d'exprimer la densité  $N_k$  des atomes ionisés  $k$  fois à partir de la densité  $N_1$  des atomes ionisés une fois :

$$N_k = N_1 \frac{\prod_{l=1}^{k-1} S_l}{n_e^{k-1}} \quad (3.6)$$

On peut alors écrire la densité électronique :

$$n_e = N_1 \left( 1 + \sum_{k=2}^{k_{max}} k \frac{\prod_{l=1}^{k-1} S_l}{n_e^{k-1}} \right) \quad (3.7)$$

et obtenir la densité d'atomes ionisés une fois :

$$N_1 = \frac{n_e}{1 + \sum_{k=2}^{k_{max}} k \frac{\prod_{l=1}^{k-1} S_l}{n_e^{k-1}}} \quad (3.8)$$

Les densités des atomes ionisés un plus grand nombre de fois sont alors calculées récursivement en utilisant la valeur de  $N_1$  dans l'équation 3.6 et la densité des atomes neutres est donnée par  $N_0 = n - \sum_{k=1}^{k_{max}} N_k$ .

On peut donc tracer, pour chaque forme temporelle étudiée, les distributions spatiales de la densité atomique  $n$ , de la température  $T$  et des rapports  $N_k/n$ . Ces courbes sont présentées sur la figure 3.23. Nous constatons dans un premier temps que les profils spatiaux de densité atomique évoluent en fonction de la mise en forme temporelle des impulsions laser. L'extension du plasma simulée est la plus réduite avec les impulsions SP (environ 25 mm), elle augmente avec OP1 et LP (environ 32 mm) et est maximum pour DP (environ 36 mm). Ces valeurs sont en relativement bon accord avec l'extension de l'émission optique observée expérimentalement par les photographies directes du plasma (figures 3.4 et 3.17) du point de vue de l'ordre de grandeur mais nous n'avons pas constaté de variation de la taille du plasma avec la mise en forme temporelle des impulsions. Néanmoins, il est possible que la faible émission associée à l'avant du panache d'ablation échappe à notre système d'acquisition. De plus, l'évolution du matériau n'étant simulée que pour une dimension, l'expansion n'est usuellement traitée que pour une zone de taille similaire à l'extension de la zone d'irradiation. Néanmoins, nous remarquons que la zone du substrat soumise au dépôt du plasma (substrat de dépôt à 36 mm de la cible) correspond à une surface de l'ordre de  $10^{-4}$  fois plus importante que la taille du point focal ( $\sim 1 \text{ cm}^2$  pour  $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2$ ). Dans l'approximation où l'on néglige l'expansion latérale du plasma, on peut alors s'attendre à ce que la densité atomique simulée à 30 mm soit jusqu'à  $10^{-4}$  fois surestimée. Si l'on suppose que la valeur de la température reste correcte dans l'approximation 1D, le taux d'ionisation ne présente pas une forte sensibilité à une telle variation de la densité qui impliquerait une augmentation de ce dernier de moins de 5 %. C'est pourquoi, nous supposons qu'une comparaison au moins qualitative avec les expériences est possible.

L'analyse des profils spatiaux des proportions d'atomes dans un état d'ionisation particulier (qui dépendent de la température et de la densité électronique) révèle que les différentes espèces

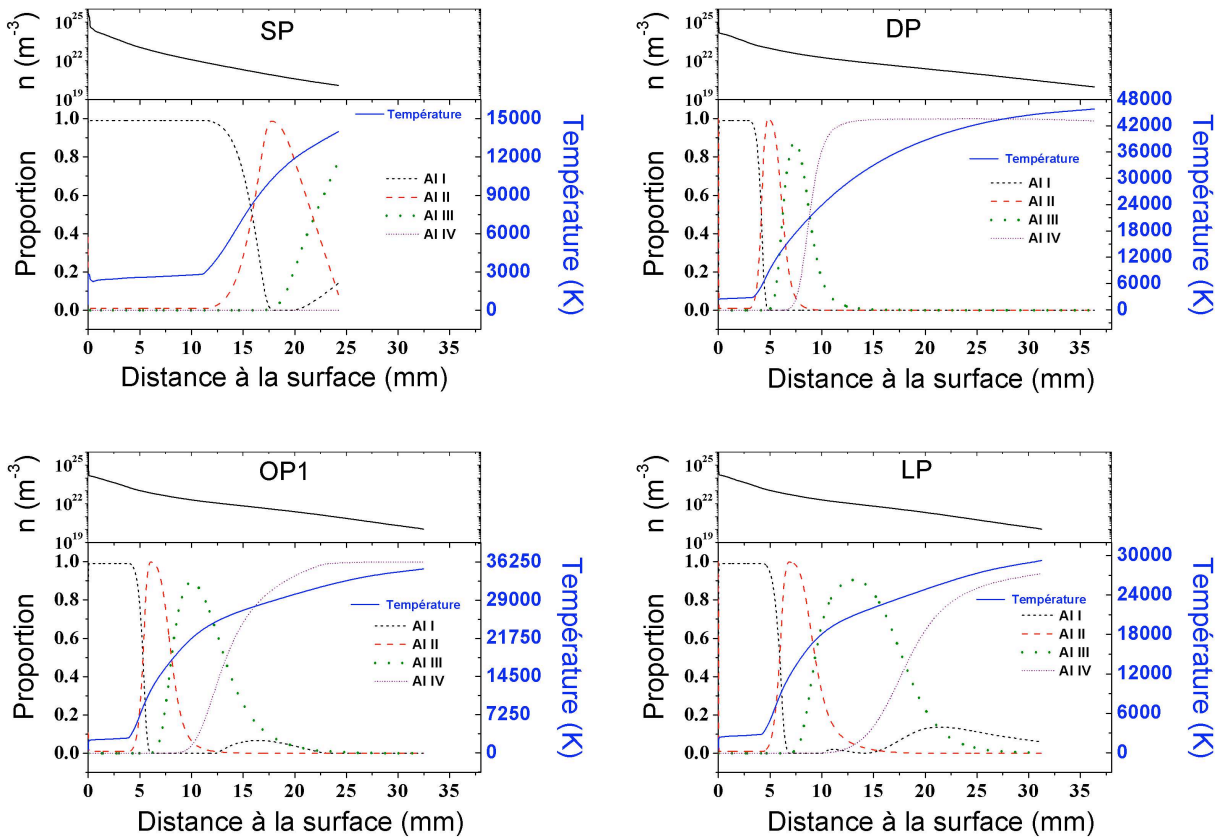


FIGURE 3.23 – Distributions spatiales de la densité atomique, de la température et de la proportion des atomes neutres et des ions simulées à 250 ns pour les quatre formes temporelles étudiées SP, OP1, LP et DP.



ont tendance à se séparer. Au voisinage de la surface, la proportion d'atomes ionisés est alors très faible et le plasma se compose dans cette zone quasiment intégralement d'atomes neutres. Le profil de température est quasi-constant et vaut environ 2600 K quelle que soit la forme temporelle étudiée. Ceci est cohérent avec les résultats des paragraphes précédents où nous avons constaté une absence d'évolution de la température mesurée de l'Al-I avec la mise en forme temporelle. Nous avons obtenu des valeurs de température de l'ordre de 5500 K ce qui est plus élevé que les résultats des simulations. Cet écart peut être dû au fait que, lors des mesures expérimentales, nous intégrons le signal sur 300 ns autour de l'instant étudié numériquement.

Par contraste avec la constance de la température de l'Al-I, on constate que la taille de la zone occupée par les atomes neutres ainsi que l'état d'ionisation de l'avant du plasma sont fortement influencés par la mise en forme temporelle. La zone occupée par les neutres présente la plus grande extension pour le plasma induit par les impulsions femtosecondes SP, ils sont majoritaires jusqu'à 15 mm de la surface. Dans le cas des impulsions OP1 et LP, cette zone s'étend seulement sur 5 mm. Elle est de taille encore inférieure (voisine de 4 mm) avec la double impulsion DP.

Nous constatons de plus que la température atteinte à l'avant du plasma vaut 14000 K pour l'impulsion femtoseconde SP. Dans cet état, l'avant du plasma est majoritairement composé d'ions 2 fois chargés Al-III. La forme temporelle optimisée OP1 conduit à une température de 35000 K à l'avant du panache et les ions Al-IV sont alors largement majoritaires. La température atteinte en surface vaut 30000 K pour l'impulsion étirée de durée 6 ps LP et 46000 K pour la double impulsion avec un délai de séparation de 10 ps. On retrouve encore dans ces deux cas une surface composée d'ions Al-IV. Ces derniers résultats sont cohérents avec l'ensemble de nos mesures expérimentales de la température.

Nous avons trouvé une température pour les Al-II changeant peu avec la mise en forme temporelle, tandis que la température associée aux Al-III subit des variations plus importantes. Les simulations montrent que la quantité d'ions Al-III n'est pas maximum en surface du plasma pour SP alors que les autres distributions temporelles mises en forme atteignent une température suffisante à l'avant du panache pour que les ions Al-III soient entièrement ionisés. Il est donc logique que la température mesurée expérimentalement des Al-III atteignent des valeurs plus élevées dans ces trois derniers cas que pour l'impulsion SP.

On constate de plus que les profils proposés par le calcul numérique permettent d'expliquer les résultats de l'optimisation réalisée ci-dessus pour favoriser le signal ionique devant le signal émis par les espèces neutres. Nous avons déjà vu que l'extension de la zone occupée par les atomes d'Al-I est considérablement réduite par l'utilisation des impulsions mises en forme OP1, LP et DP. La bonne adaptation des impulsions optimisée OP1 et étirée LP est renforcée par la formation d'une zone occupée majoritairement par les Al-II importante corrélée à une densité importante. En effet, la température atteinte en surface avec l'impulsion femtoseconde permet d'obtenir une large zone occupée par les Al-II, mais la densité associée à cette zone vaut environ

$10^{20}$  à  $10^{21}$  atomes/cm<sup>3</sup>. A première vue, la zone occupée par les atomes ionisés une fois avec les impulsions OP1 et LP est de taille plus réduite mais la densité associée est plus importante (de  $10^{22}$  à  $10^{23}$  atomes/cm<sup>3</sup>). Le profil de température, de densité et d'ionisation produit par la double impulsion DP confirme enfin que ce type de mise en forme permet une forte réduction de l'émission des atomes neutres ainsi qu'une excitation des couches superficielles du matériau vers des états d'ionisation élevée. La température croissant rapidement avec la distance à la surface, la zone où les ions Al-II sont en proportion majoritaire est réduite.

### **Interprétation concernant les mécanismes d'ablation :**

Les résultats des simulations semblent pouvoir reproduire qualitativement les observations expérimentales de l'émission optique du plasma en fonction de la mise en forme temporelle des impulsions laser. Nous pouvons donc tenter de nous appuyer sur ces dernières pour étudier les mécanismes d'ablation mis en jeu. Les trajectoires thermodynamiques simulées apportent dans cette optique un éclairage intéressant. Comme nous l'avons décrit au chapitre 1, les mécanismes d'ablation diffèrent en fonction du trajet de la matière. En effet, les trajectoires passant largement au-dessus du point critique sont associées à la transformation de la matière ablatée en gaz et en plasma. Les chemins passant au voisinage du point critique après avoir suivi un chemin sur-critique correspondent à une éjection de matière par fragmentation du fluide sur-critique en expansion. Les chemins traversant la zone métastable au cours de l'expansion subissent une transition de phase du liquide métastable vers une mixture de liquide et de gaz par un processus de nucléation homogène, on parle d'explosion de phase. La figure 3.22 nous permet d'avancer que toutes les formes temporelles d'impulsions produisent la transition des couches de surface vers l'état de plasma. Pour les couches plus profondes du matériau, nous suggérons que l'impulsion SP induit une ablation largement dominée par le mécanisme d'explosion de phase tandis que ce canal d'éjection de matière est réduit pour les impulsions OP1 et LP et est minimum avec la double impulsion DP. Cette hypothèse est confirmée par l'évolution de l'extension de la zone occupée par les atomes d'aluminium neutres mise en évidence sur la figure 3.23. De plus, l'accroissement de la zone du plasma dont le profil de température augmente avec la distance à la surface avec ces trois dernières formes temporelles d'impulsions laisse supposer que l'ablation par fragmentation prend une plus grande importance dans le cas des impulsions OP1, LP et DP que dans le cas de l'impulsion femtoseconde SP.

### **Formation des nanoparticules :**

Ces deux mécanismes de fragmentation et d'explosion de phase sont souvent impliqués dans les explications de la formation de nanoparticules [78, 82, 139, 142] avec en particulier le mécanisme d'explosion de phase qui est associé à l'éjection d'une quantité importante de matière sous forme liquide. Lors de la transition de phase par nucléation homogène, la relaxation du

stress induit par le dépôt énergétique peut conduire à la formation d'une couche de liquide s'étendant et conduisant à l'apparition de gouttes suite à une instabilité de type Rayleigh et Taylor [83]. La simulation numérique permet d'obtenir le profil spatial de la densité du matériau en fonction du temps.

La figure 3.24 présente la distribution spatiale de la densité pour les quatre formes temporelles étudiées ici (SP, OP1, LP et DP) à quatre délais différents après le début de l'impulsion laser : 500 ps, 1 ns, 5 ns et 10 ns. On constate que l'impulsion SP génère un plateau de matière à une densité voisine de celle du liquide entouré par du gaz qui s'éloigne de la surface et survit dans le temps. L'impulsion longue LP conduit aussi à la formation d'un plateau du même type mais celui-ci ne survit pas dans le temps.

La formation de ce type de structure est aussi constatée pour l'impulsion optimisée mais de façon moins marquée que pour LP. Enfin, la double impulsion DP ne semble pas conduire à l'expulsion de matière à une densité proche de celle du liquide, aucun saut de densité entre la densité du solide et celle du gaz n'est observé.

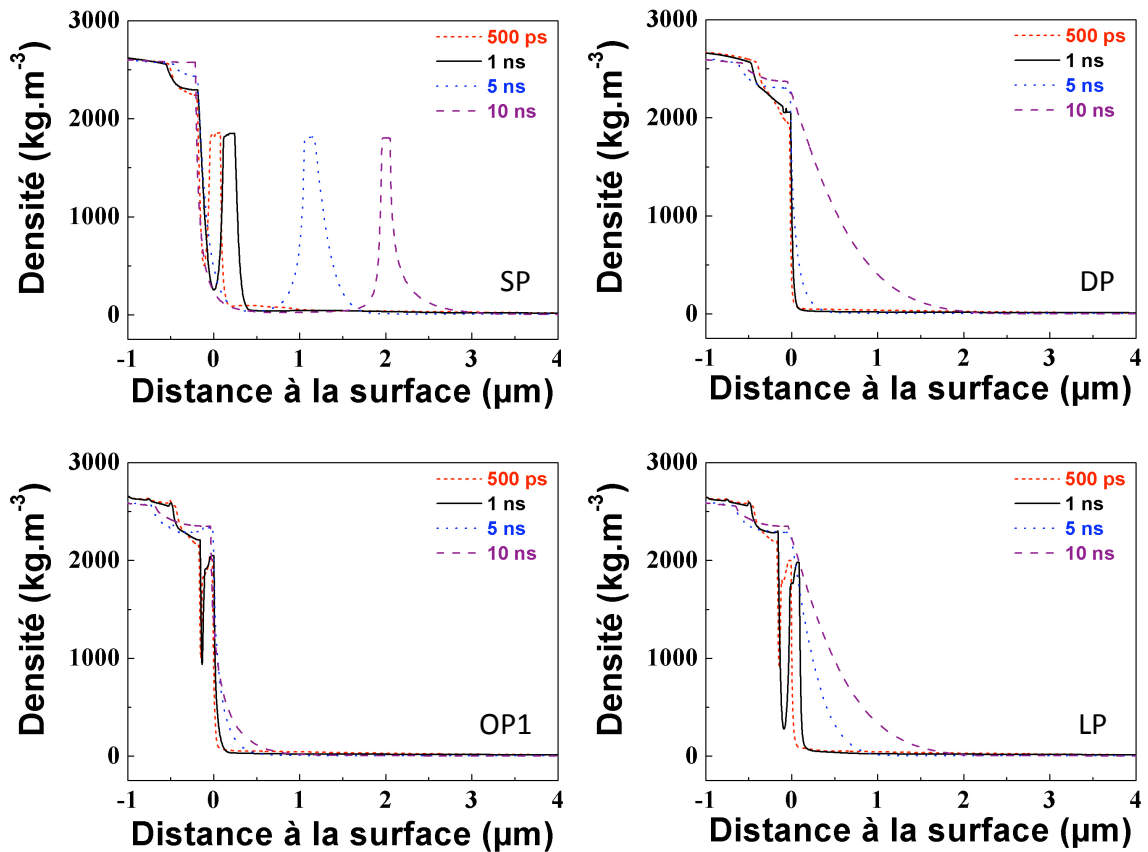


FIGURE 3.24 – Simulation de l'évolution de la densité en fonction du temps pour les distributions temporelles d'énergie SP, OP, LP et DP.

Expérimentalement, nous rappelons que l'impulsion femtoseconde SP génère un film mince dont la surface présente une forte densité de nanoparticules de rayons compris entre 50 et 200 nm (figures 3.18, 3.19 et 3.20). Cette densité est réduite lorsque l'on utilise une impulsion longue de type LP. L'impulsion OP1 conduit à une densité de nanoparticule à la surface du dépôt légèrement plus faible que LP. Enfin, DP produit des films avec une densité surfacique de nanoparticules fortement réduite. L'abondance relative en fonction du rayon des nanoparticules ne change pas sensiblement avec l'évolution de la distribution temporelle du couplage énergétique. Cela laisse supposer que les mécanismes de formation restent les mêmes mais que leur efficacité est diminuée par l'emploi des formes temporelles OP1, LP ou DP.

Nous suggérons donc que les nanoparticules (rayon inférieur à 200 nm) sont associées au mécanisme d'explosion de phase et à la relaxation du stress induit par l'absorption de l'énergie ainsi qu'aux processus d'ablation assurant la transition entre le mécanisme d'explosion de phase et la production de matière atomisée (décomposition spinodale, produits liquides de la fragmentation au point critique et de la fragmentation du fluide sur-critique). L'explosion de phase étant réduite pour les impulsions OP1, LP et DP, la densité de nanoparticules produites est elle-même réduite. Par contraste avec la réduction de la densité des nanoparticules, l'emploi des impulsions laser temporellement mises en formes produit des films présentant un nombre important de gouttes de tailles supérieures à celles des nanoparticules (diamètre de l'ordre de 500 nm au minimum). La formation de ces gouttes pourrait être reliée à l'éjection de grande fraction de liquide issues des couches profondes du matériau. Nous avons en effet constaté, à partir de la figure 3.22, que l'ablation des mailles profondes du matériau n'est pas dominée par l'explosion de phase pour OP1, LP et DP, mais nous avons aussi constaté des fluctuations de densité et de températures (mailles à 150 nm pour OP1 et LP par exemple) pouvant potentiellement perturber le refroidissement du liquide non ablaté initialement et conduire à son éjection.

### 3.4.1.6 Conclusion

En portant un regard croisé sur les informations apportées par les expériences et par les simulations, nous pouvons maintenant dresser un premier bilan concernant l'influence sur les produits de l'ablation de l'aluminium des différentes distributions temporelles SP, OP1, LP et DP :

- l'impulsion femtoseconde non mise en forme SP ( $\tau \sim 150$  fs) conduit à l'ablation de matière dont une grande fraction se trouve sous forme liquide. Outre la transformation directe en plasma des couches superficielles, les mécanismes conduisant à l'éjection de la matière sont la fragmentation et surtout l'explosion de phase du liquide métastable. L'impulsion femtoseconde a la particularité de générer des contraintes importantes dans le matériau. Les ondes de pression qui en résultent se couplent avec le mécanisme de nucléation homogène pour générer des nanoparticules à partir de l'éjection de la couche liquide sous forme cohérente (plateaux de densité). Le processus de fragmentation est aussi susceptible de produire des nanoparticules par décomposition du fluide sur-critique en expansion. Nous supposons que ces deux mécanismes sont impliqués dans l'ablation. Les films minces engendrés par ces impulsions présentent une densité importante de nanoparticules. Le dépôt s'avère quasi mono cristallin avec un taux de cristallinité important. Nous associons ceci au mécanisme d'explosion de phase et de génération de plateaux qui permet un couplage énergétique important dans la matière éjectée sous forme liquide.
- la distribution temporelle optimisée OP1 induit l'éjection d'une quantité plus modérée de liquide, mais la quantité de gaz produite est plus importante et sa température maximale est plus élevée que pour l'impulsion femtoseconde SP. Nous suggérons que cette forme temporelle étirée sur l'échelle de la picoseconde avec une succession discrète de pics permet une meilleure canalisation de l'énergie incidente vers la fraction gazeuse de la matière éjectée. Les simulations indiquent que le mécanisme d'explosion de phase est fortement réduit et que le processus de fragmentation domine l'éjection des couches profondes. L'impulsion optimisée produit des films avec une densité de nanoparticules et un état de cristallinité moindre que ceux induits avec la forme temporelle SP.
- l'impulsion étirée LP provoque de même l'expulsion d'une quantité de liquide plus réduite que SP et la fraction gazeuse de la matière éjectée présente une excitation accrue comparable à celle induite par OP1. De nouveau, le mécanisme dominant l'ablation des couches profondes est supposé être la fragmentation du fluide sur-critique en expansion. Les dépôts produits avec l'impulsion étirée LP présentent une densité de nanoparticules et un état de cristallinité similaires à ceux générés par OP1.
- enfin, la double impulsion DP conduit à la plus faible éjection de liquide et la quantité de gaz ionisés est augmentée par rapport à SP. Nous supposons que la première impulsion

créé un milieu qui se trouve dans un état très absorbant (à la densité critique [111]) au moment de l'impact de la seconde impulsion. Ceci conduit à un couplage de l'énergie dans la phase gazeuse important et à une éjection de matière sous forme liquide réduite. Les films générés avec la double impulsion DP présentent la plus faible densité de nanoparticules, mais un état de cristallinité comparable aux films réalisés avec SP.

La mise en forme temporelle des impulsions permet donc d'influencer l'état d'excitation du plasma généré par l'irradiation ainsi que les caractéristiques de la matière éjectée sous forme liquide. En particulier, l'étalement dans le temps des impulsions laser permet de diminuer le confinement des contraintes thermo-élastiques réduisant la production de nanoparticules et favorisant la formation de gaz. De plus l'étirement des impulsions ou leur structuration en double impulsion favorise le couplage de l'énergie dans la phase gazeuse. Nous rappelons que l'étude ci-dessus a été réalisée pour une fluence laser grande devant le seuil d'ablation ( $\sim 10F_{th}$ ). Nous allons dans la suite étendre nos travaux à une fluence laser plus modérée.

### 3.4.2 Optimisation à faible fluence

L'optimisation présentée au paragraphe précédent est réalisée pour une fluence laser grande devant le seuil d'ablation de l'aluminium ( $F \sim 10 F_{th}$ ). Même si l'étude présentée ici sera moins détaillée, il est intéressant d'appliquer la même démarche pour une fluence laser plus proche du seuil d'ablation  $F = 1.2 \text{ J/cm}^2$  ( $\sim 2 F_{th}$ ). Pour une telle fluence laser, on peut supposer que les canaux de relaxation de l'énergie absorbée sont moins saturés et l'on peut s'attendre à une dynamique de réponse à la mise en forme temporelle des impulsions différente de celle observée au paragraphe précédent. De plus, le contrôle de l'émission optique du plasma dans cette gamme de fluence laser présente un intérêt dans le domaine des analyses élémentaires par spectroscopie optique (LIBS) pour lequel le ratio entre l'intensité du signal d'émission optique mesuré et la quantité de matière ablatée doit être réduit.

Nous avons donc de nouveau tenté d'accroître l'excitation du plasma généré par les impulsions laser. Dans ce but, les raies d'Al-II centrées à 358.7 nm (e) et d'Al-I à 394.4 nm (j) et 396.15 nm (k) ont été utilisées (figure 3.9) avec une procédure d'évaluation légèrement adaptée aux plus faibles fluences laser. En effet, si le signal de désexcitation des atomes neutres est suffisant, l'émission des ions n'est pas visible dans les conditions d'acquisitions employées pour la première optimisation (pour 15 impulsions par acquisitions, la fluence laser d'apparition du signal ionique vaut  $4 \text{ J/cm}^2$ ). Nous avons donc choisi d'effectuer l'acquisition avec  $N = 45$  impulsions en conservant les autres paramètres identiques (délai entre l'impact des impulsions sur la cible et le début de l'acquisition  $t_{acq} = 100 \text{ ns}$  et durée de l'acquisition  $\delta t = 300 \text{ ns}$ ). Dans ces conditions, en plus des raies d'Al-I à 394.4 et 396.15 nm (j) et (k) utilisées pour l'optimisation (table 3.1), les autres raies de transitions des atomes d'aluminium neutres à 308.2 et 309.3 nm (c) et (d) reportées précédemment sont visibles. Pour l'émission ionique, seule la raie à 358.7 nm (e) est exploitable initialement. Le choix du fitness est lui aussi quelque peu différent :

$$f = \sum_{\text{Al-II}} I - \sum_{\text{Al-I}} I/1000. \quad (3.9)$$

Le facteur 1/1000 permet d'équilibrer la contribution des ions par rapport à celle des neutres. L'émission des raies ioniques à 358.7 nm pour un plasma généré par des impulsions femtosecondes non mises en forme est très faible et sa contribution au fitness est masquée par celles de l'émission des neutres si l'on n'applique pas le facteur réducteur.

L'algorithme converge après environ 20 itérations (figure 3.25 partie I). La distribution optimisée (que nous appellerons OP2) est répartie en trois séquences successives (figure 3.25 partie II). Une première séquence d'environ 4 ps réalise un dépôt d'énergie sous la forme de pics femtosecondes séparés par environ 1 ps. Cette série d'impulsions ultrabrèves est suivie par un dépôt de l'énergie étiré sur environ 2 ps assimilable à une impulsion gaussienne picoseconde (de

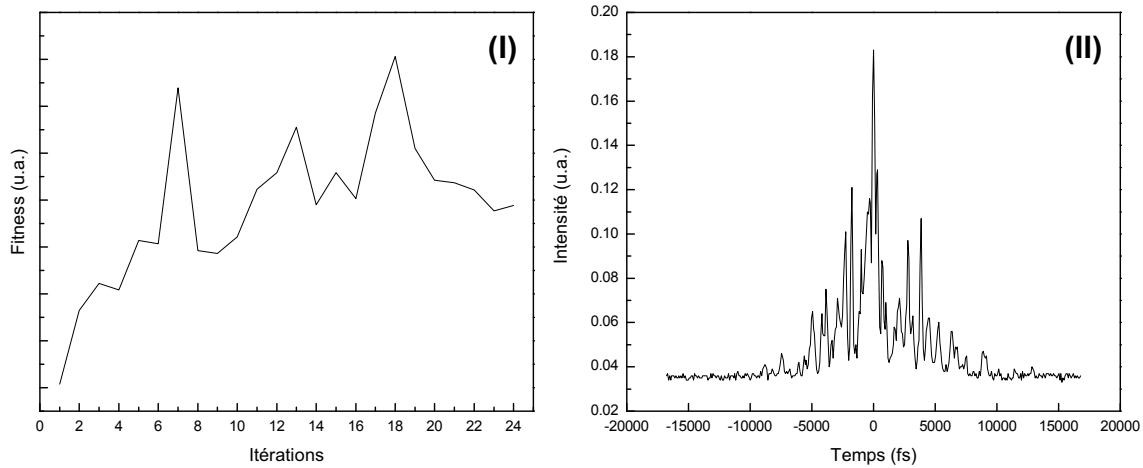


FIGURE 3.25 – (I) Evolution de la valeur du fitness pendant l'optimisation. (II) Forme temporelle OP2 des impulsions laser résultant de l'optimisation.

largeur à mi-hauteur  $\sim 1$  ps). La distribution temporelle optimisée se termine par une deuxième série de pics femtosecondes séparés d'environ 1 ps pendant 5 à 6 ps.

La figure 3.26 montre l'évolution des raies spectrales utilisées pour l'optimisation entre l'émission générée par les impulsions femtosecondes et le signal engendré par la distribution optimisée. L'intensité d'émission du groupe de transitions ioniques à 358.7 nm est multipliée par  $M_{358.7}^{II} = 10.56 \pm 1.3$  tandis que les raies à 394.4 et 396.15 nm correspondant à la désexcitation des atomes d'aluminium neutres présentent des facteurs  $M_{394.4}^I = 0.8 \pm 0.1$  et  $M_{396.15}^I = 0.9 \pm 0.1$ . Les deux autres raies associées aux atomes neutres sont peu modifiées par la mise en forme.

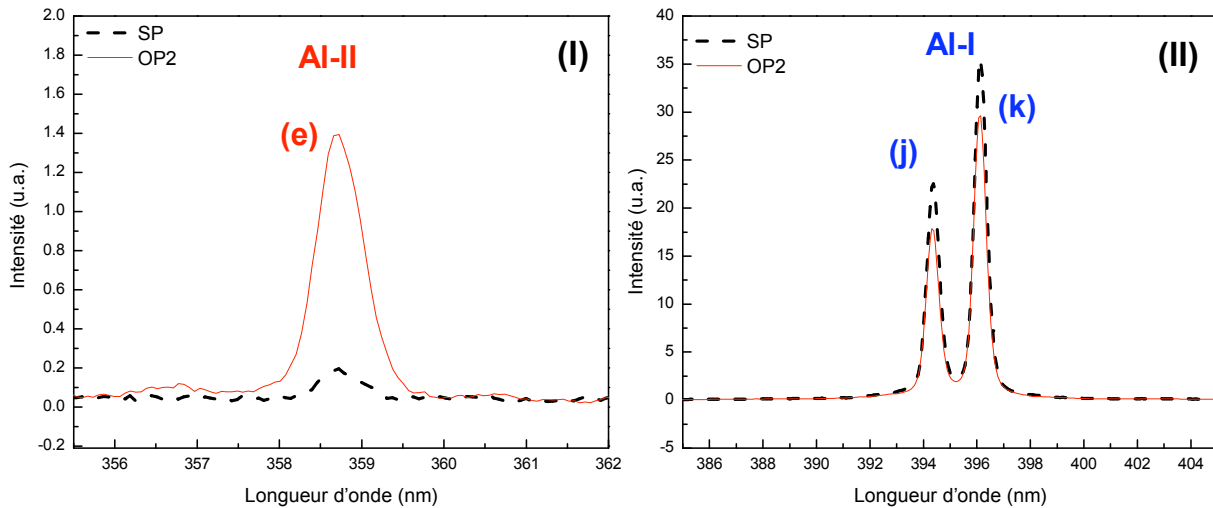


FIGURE 3.26 – Raies d'émission induites par l'impulsion femtoseconde (SP en noir) et l'impulsion optimisée (OP2 en rouge). (I) Raies d'Al-II et (II) raies d'Al-I.



On constate par ailleurs l'apparition des raies d'Al-II (r), (s) et (t) à 622.6, 623.2 et 624.3 nm (voir table 3.1) qui n'étaient pas visibles dans l'émission optique du plasma généré par les impulsions femtosecondes SP. Les modifications engendrées par la mise en forme sont résumées par la figure 3.27 et s'expliquent qualitativement de la même manière qu'au paragraphe précédent par un changement de la quantité de matière éjectée sous forme gazeuse (augmentation du nombre d'émetteurs) accompagné d'une augmentation de l'excitation du gaz et de son taux d'ionisation (augmentation de la proportion d'ions).

Afin de pouvoir caractériser l'état de la matière éjectée au sein du panache d'ablation, nous avons réalisé une couche mince pour chaque type d'impulsion en plaçant un substrat de silicium face à la cible à une distance de 36 mm. La durée d'irradiation pour chaque dépôt est de 1 h 15 min. Les épaisseurs des deux films ainsi que les taux d'ablation (obtenus à partir des volumes des cratères) sont mesurés par profilométrie. Les résultats sont présentés dans la table 3.7. On constate que le film produit avec SP est 2 fois plus épais que celui généré avec OP2 alors que le taux d'ablation associé à SP n'est pas deux fois plus élevé. Le film élaboré avec les impulsions OP2 doit donc être plus compact que celui produit avec les impulsions femtosecondes SP. Nous

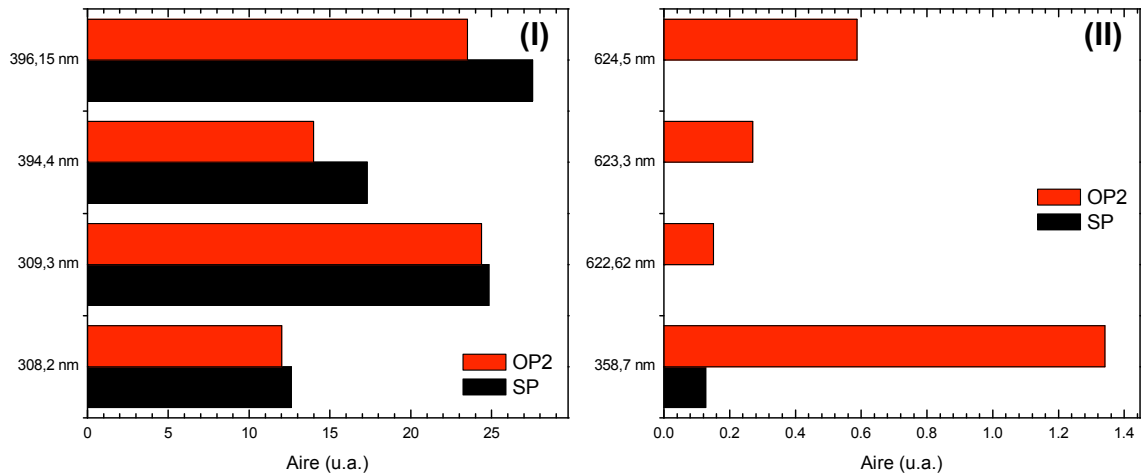


FIGURE 3.27 – Evolution de l'intensité des raies visibles pour l'émission du plasma généré par les impulsions femtosecondes (SP) et par les impulsions optimisées (OP2). (I) Raies de desexcitations d'Al-I. (II) Raies de transitions d'Al-II.

	Impulsion laser	
	femtoseconde SP	optimisée OP2
<b>Taux d'ablation en <math>\mu\text{m}^3/\text{tir}</math></b>	22	17
<b>Epaisseur du dépôt en nm</b>	200	100

TABLE 3.7 – Taux d'ablation et épaisseur des dépôts en fonction de la forme temporelle des impulsions laser.

supposons donc qu'en plus de l'effet constaté de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur le taux d'ablation, l'état de la matière ablatée doit lui aussi être modifié.

Les deux films sont analysés par microscopie électronique à balayage et on obtient les morphologies présentées sur la figure 3.28. On constate que la densité de nanoparticules n'est pas sensiblement modifiée entre les films réalisés avec SP et OP2, contrairement aux résultats de l'optimisation à plus forte fluence laser (paragraphe précédent). Par contre, les structures des volumes des couches sont très différentes (images avec grossissement 50000). Les deux couches semblent être constituées par une agglomération de nanoparticules, mais le film réalisé avec les impulsions femtosecondes SP présente une surface plus rugueuse et un volume moins compact que celui produit par les impulsions optimisées op2. La structure de la masse de celui-ci porte la trace de phénomènes thermiques avec « amollissement » des nanoparticules rendant sa surface plus lisse. Il est difficile de déterminer précisément les mécanismes conduisant à ces résultats.

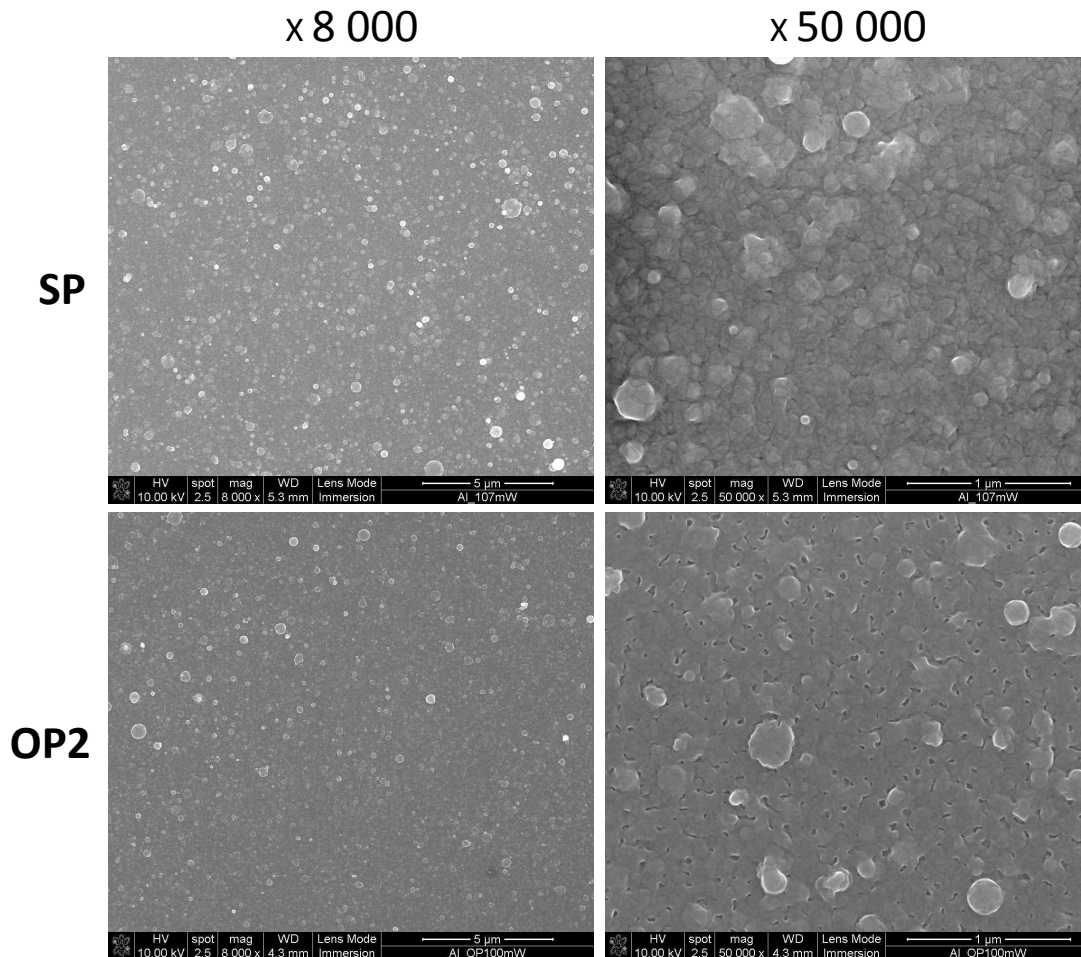


FIGURE 3.28 – Couches minces générées par les impulsions femtosecondes (SP) et par les impulsions optimisées (OP2) pour deux grossissements différents. A gauche, 8000. A droite, 50000.

Nous pouvons néanmoins conclure que dans ce régime de fluence laser, l'impulsion laser de forme temporelle optimisée permet d'augmenter l'excitation de la matière éjectée sous forme atomisée par rapport à celle générée par l'impulsion femtoseconde SP. Cette augmentation s'accompagne d'une réduction de la quantité de matière ablatée. Les couches minces produites avec ces deux types d'impulsions indiquent que la seule variation du taux d'ablation n'explique pas entièrement la modification du comportement du panache d'ablation mais que l'on doit de nouveau considérer que l'impulsion optimisée OP2 permet d'accroître par rapport à SP la fraction d'énergie couplée à la partie atomisée de la matière éjectée. La réduction conséquente de l'énergie couplée à la partie liquide de la matière éjectée se traduit par un changement de morphologie des couches minces élaborées. De plus, l'impulsion optimisée OP2 présente un intérêt au niveau des applications d'analyse élémentaire par spectroscopie d'émission en permettant d'augmenter l'excitation du plasma en réduisant la quantité de matière ablatée.

## 3.5 Optimisation de l'émission d'Al-III par rapport à l'émission d'Al-II

Nous avons montré dans les paragraphes précédents la possibilité de canaliser une partie de l'énergie déposée par le laser au sein de la variété d'états excitables du plasma en sculptant la distribution temporelle des impulsions. En utilisant des formes temporelles adaptées, nous avons en particulier favorisé l'excitation d'états de plus haute énergie que ceux peuplés lors de l'utilisation d'impulsions femtosecondes gaussiennes, augmentant ainsi le nombre et l'excitation des atomes d'aluminium ionisés une fois et réduisant l'émission des atomes neutres. Pour poursuivre l'investigation de la réponse de l'émission optique du plasma à la mise en forme temporelle des impulsions ultrabrèves, nous avons réalisé une optimisation ayant pour but de favoriser l'émission d'une transition d'atomes d'aluminium ionisés deux fois (Al-III) par rapport à la désexcitation des ions monochargés Al-II.

### 3.5.1 Résultats expérimentaux

L'intensité de l'émission des ions 2 fois chargés Al-III est très faible lorsque l'on utilise les paramètres de l'optimisation du paragraphe 3.4 ( $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$ ,  $N = 15$ ,  $t = 100 \text{ ns}$  et  $\delta t = 300 \text{ ns}$ ). Augmenter la fluence laser risque de diminuer l'intérêt et le potentiel de l'optimisation car les différents canaux énergétiques seront alors plus proches de la saturation ne laissant pas une marge de manoeuvre suffisante. De plus, la formation des nanoparticules est plus faible si on augmente la fluence laser et les effets potentiels sur le contrôle de la structuration des films s'en trouvent amoindris. Nous avons donc choisi de garder la fluence laser constante et de porter le nombre d'impulsions  $N$  à 45. Les paramètres temporels des acquisitions restent inchangés. Les raies utilisées pour la procédure d'évaluation sont illustrées sur la figure 3.29 (partie I) : d'une part le groupe de transition de désexcitation d'Al-II à 358.7 nm (e) et d'autre part deux raies d'Al-III (un doublet à 360.1628 et 360.1926 nm (f) et une raie à 361.2356 nm (g)). La proximité spectrale de ces raies d'émission autorise l'utilisation pour la procédure d'optimisation du réseau 2 de haute résolution (1200 traits par mm). La faible intensité des raies associées à l'Al-III (encart de la figure 3.29 partie I) impose le même choix de fitness qu'au paragraphe 3.4.2 pour compenser la différence d'intensité entre les raies d'Al-II et d'Al-III :

$$f = \sum_{\text{Al-III}} I - \sum_{\text{Al-II}} I/1000. \quad (3.10)$$

L'optimisation converge après environ 30 itérations. La distribution temporelle de l'impulsion laser qui correspond le mieux à la contrainte de la procédure d'évaluation (i. e. qui maximise le fitness) est reportée sur la figure 3.29 (partie II). On la désignera dans la suite par « OP3 ». Cette forme présente un pic femtoseconde central (durée  $\sim 150 \text{ fs}$ ) concentrant 27 % de l'énergie encadré par une série de pré et de post impulsions correspondant respectivement à 35 % et 38

% de l'énergie et séparées les unes des autres d'environ 1 ps, l'ensemble s'étirant sur 12 ps. La figure 3.30 illustre l'évolution des raies employées pour l'optimisation en fonction de la mise en forme. En utilisant la définition 3.5 (du paragraphe 3.4), la mise en forme OP3 induit les facteurs multiplicatifs suivants  $M_{358.7}^{II} = 0.8 \pm 0.1$ ,  $M_{360.2}^{III} = 7.4 \pm 0.9$  et  $M_{361.24}^{III} = 6.8 \pm 0.8$ . En plus des raies d'Al-III utilisées ci-dessus, la table 3.8 récapitule les facteurs multiplicatifs pour l'ensemble des raies visibles dans les présentes conditions expérimentales. On constate que

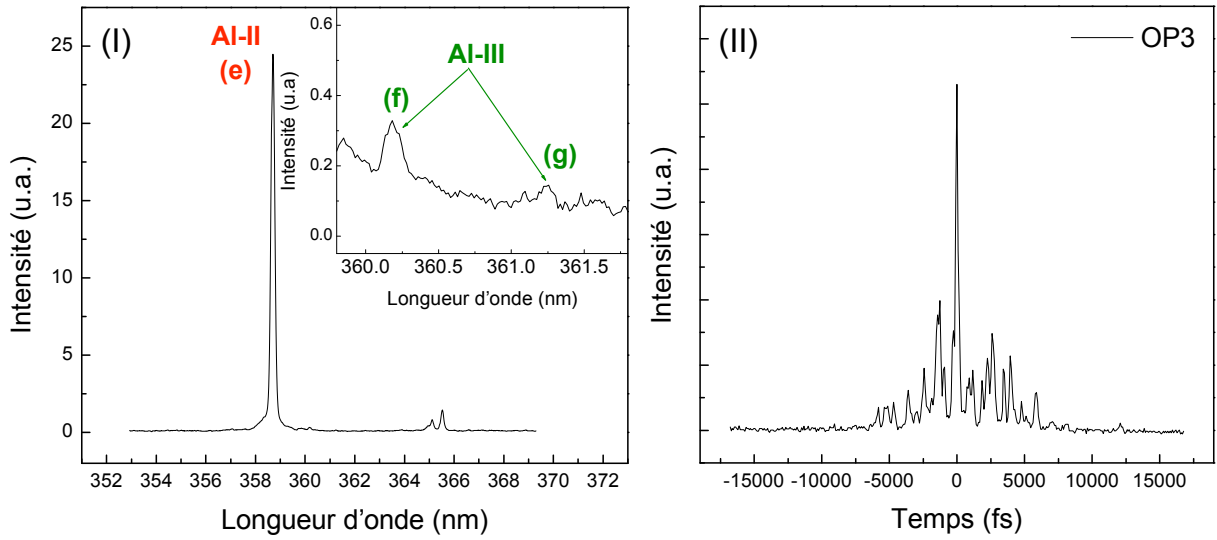


FIGURE 3.29 – (I) Raies spectroscopiques utilisées pour l'optimisation obtenues pour des impulsions femtosecondes non mises en forme. Dans l'encart, grossissement des raies d'Al-III. (II) Forme temporelle de l'impulsion la mieux adaptée à la contrainte d'optimisation OP3.

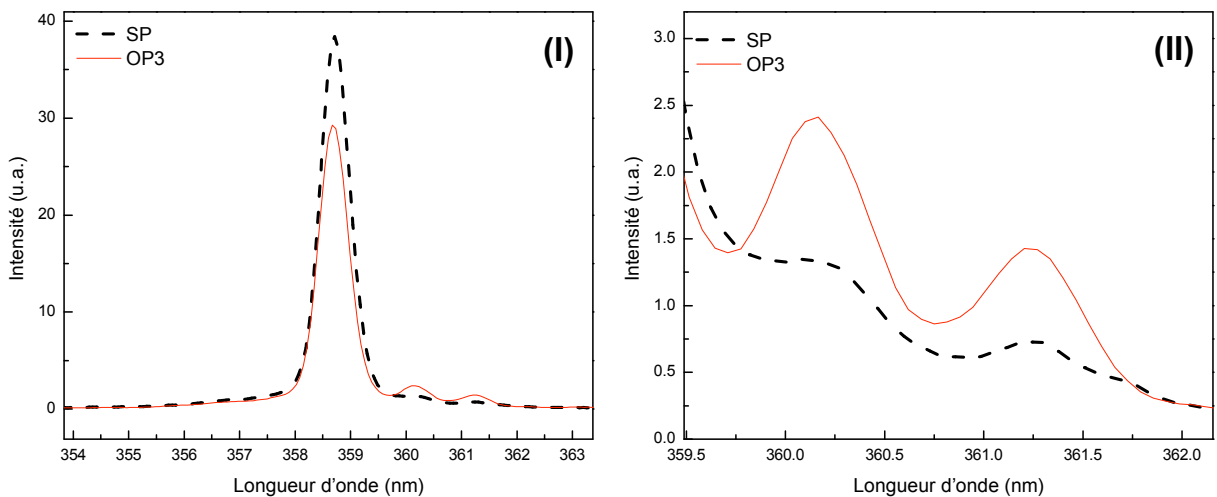


FIGURE 3.30 – (I) Raies d'émissions d'Al-II à 358.7 (e), doublet à 360.16 et 360.19 (f) et raie à 361.19 nm (g) d'Al-III en fonction de la distribution temporelle (femtoseconde SP et forme optimisée OP3). (II) Grossissement sur les deux raies (f) et (g) d'Al-III.

Espèce	Longueur d'onde (nm)	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	Facteur multiplicatif $M$ OP3
Al II (a)	281.7014	7.420704	11.82197	$0.9 \pm 1$
Al II (b)	290.3225	11.3166	15.5859073	$1.2 \pm 0.1$
	290.3718	11.3166	15.585202	
Al I (c)	308.21529	0	4.0214834	$0.9 \pm 0.1$
Al I (d)	309.27099	0.0138938	4.0216499	$0.9 \pm 0.1$
	309.28386	0.0138938	4.0214834	
Al II (e)	358.6557	11.84662	15.302545	$0.8 \pm 0.1$
	à 358.7450			
Al III (f)	360.1628	14.376737	17.818202	$7.4 \pm 0.9$
	360.1926	14.377021	17.818202	
Al III (g)	361.2356	14.377021	17.818268	$6.8 \pm 0.8$
Al II (h)	364.9182	13.07	16.47	$1.0 \pm 0.1$
	à 365.5			
Al III (i)	371.3123	17.818202	21.156334	$3.3 \pm 0.4$
Al I (j)	394.40058	0	3.142721	$0.9 \pm 0.1$
Al I (k)	396.15200	0.0138938	3.142721	$0.9 \pm 0.1$
Al III (l)	447.9885	20.781331	23.548130	$2.6 \pm 0.3$
	447.9971	20.781408	23.548154	
Al III (m)	451.2565	17.808268	20.555030	$3.0 \pm 0.4$
Al III (n)	452.8945	17.818202	20.555030	$2.7 \pm 0.3$
	452.9189	17.818202	20.554883	
Al II (o)	466.3056	10.59834	13.256459	$0.71 \pm 0.09$
Al II (p)	559.3302	13.256459	15.472499	$0.65 \pm 0.08$
Fe I (q)	618.02			
	618.799			
Al II (q)	618.158			
Al II (r)	622.6193	13.07	15.06	$0.77 \pm 0.09$
Al II (s)	623.334	13.073079	15.0621266	$0.66 \pm 0.08$
	623.3469	13.073079	15.062085	
Al II (t)	624.480	13.076728	15.0621266	$0.70 \pm 0.08$
	624.493	13.076728	15.062085	
	624.510	13.076728	15.062033	
Al II (u)	681.689	13.071346	14.8896234	$0.66 \pm 0.08$
Al II (v)	682.349	13.073079	14.8896234	$0.64 \pm 0.08$
Al II (w)	683.714	13.073079	14.8896234	$0.63 \pm 0.08$
Al II (x)	704.206	11.3166	13.076728	$0.8 \pm 0.1$
Al II (y)	705.660	11.3166	13.073079	$0.8 \pm 0.1$
Al II (z)	706.368	11.31660	13.071342	$0.9 \pm 0.1$

TABLE 3.8 – Raies spectroscopiques visibles pour  $N = 45$  et  $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$  associées à leurs niveaux énergétiques et à leur évolution avec la mise en forme temporelle OP3. Les raies principalement étudiées sont grisées.

les raies d'émission des éléments neutres ne sont pas significativement modifiées par la mise en forme du dépôt énergétique OP3 par rapport au cas femtoseconde SP. L'ensemble de l'émission optique des atomes d'aluminium ionisés une fois (Al-II) est réduit avec la forme optimisée tandis que toutes les raies d'Al-III sont plus intenses.

Comme nous l'avons déjà présenté précédemment pour la première optimisation, nous pouvons estimer les températures d'excitation des différents éléments présents dans le plasma par la méthode de Boltzmann. Nous avons donc évalué les températures d'excitation associées aux ions Al-II et Al-III induites par l'impulsion optimisée OP3 à partir des transitions d'Al-II (p) et (y) ainsi que des raies d'Al-III (g) et (m). On obtient  $T_{OP3}^{Al-II} = 23000 \pm 2000$  K et  $T_{OP3}^{Al-III} = 37000 \pm 5000$  K. Nous rappelons que l'on avait trouvé  $T_{SP}^{Al-II} = 22000 \pm 2000$  K et  $T_{SP}^{Al-III} = 25000 \pm 2000$  K. L'augmentation de la température d'excitation des atomes d'aluminium ionisés deux fois semble cohérente avec l'augmentation constatée du signal d'émission des raies (f) et (g). On peut néanmoins calculer le facteur multiplicatif induit par ce seul changement de température (en se basant sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local et sur l'équation de Boltzmann) :

$$M = \frac{e^{-E_k/kT_{OP3}^{Al-III}} / B_3(T_{OP3}^{Al-III})}{e^{-E_k/kT_{SP}^{Al-III}} / B_3(T_{SP}^{Al-III})} \quad (3.11)$$

avec  $B_3$  la fonction de partition de l'Al-III. On trouve alors  $M_{360.2} = M_{361.2} \approx 10$ . Cette valeur ne correspond pas parfaitement aux observations expérimentales. De plus le comportement de la température des Al-II ne permet pas d'expliquer leur évolution. Nous supposons donc qu'il est nécessaire de prendre en compte l'évolution des proportions des atomes dans chaque état d'ionisation et celle de la quantité totale de gaz produite. Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la quantité de gaz produite et son excitation sont corrélées à la quantité de liquide éjectée (moins de liquide correspondant à un gaz plus excité). Or la fraction de la matière ablatée sous forme liquide influence fortement la morphologie de la surface des films minces produits en collectant les éjecta.

Comme nous l'avons fait pour les deux optimisations des paragraphes précédents, nous avons donc comparé les couches minces réalisées avec chaque type de distribution temporelle de l'énergie laser (SP et OP3). Chaque couche est produite par 3 cycles d'ablation de 5 minutes avec une distance cible substrat de 36 mm. Des images MEB de chacun des films sont données sur la figure 3.31. Les hauteurs de marche sont mesurées par profilométrie et l'on trouve une épaisseur de 250 nm pour D-SP et 100 nm pour OP3. Les taux d'ablation (obtenus par la mesure au profilomètre du volume des cratères) ne varient pas sensiblement entre les deux distributions temporelles ( $1200 \mu\text{m}^3/\text{tir}$ ). De nouveau, nous devons supposer que les proportions de matière éjectée sous forme de gaz et de liquide sont modifiées par la mise en forme temporelle des

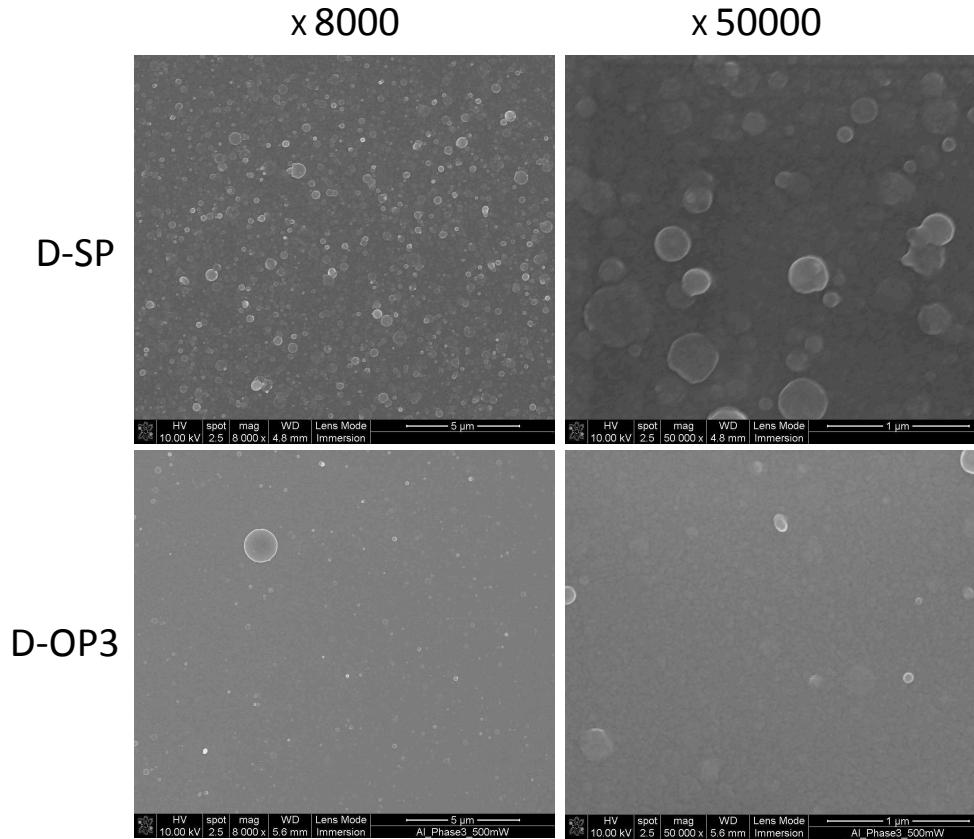


FIGURE 3.31 – Couches minces produites avec des impulsions de fluence laser  $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$  non mises en forme (SP), et avec la distribution temporelle optimisée (OP3) pour des grossissements de 8000 et 50000.

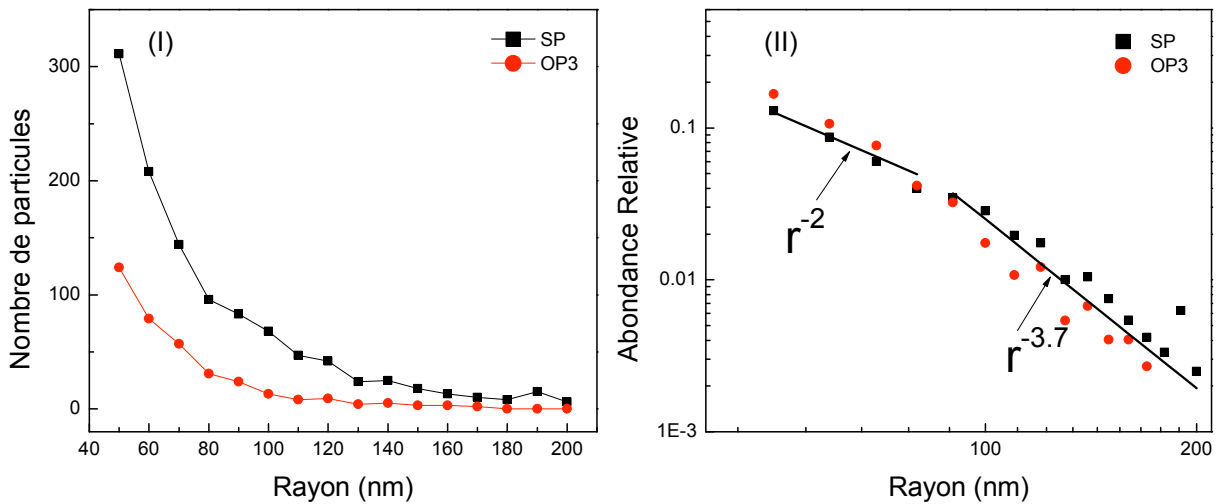


FIGURE 3.32 – (I) Distributions de tailles des nanoparticules à la surface des films produits par les impulsions SP et OP3. (II) Abondance relative des nanoparticules en fonction du rayon en échelle logarithmique pour les deux formes temporelles.



impulsions laser, l'impulsion OP3 générant plus de matière sous forme atomisée que l'impulsion femtoseconde SP.

Par ailleurs, on constate (figure 3.32 partie I) que le film D-SP présente une densité de nanoparticules (de rayon  $r < 200$  nm) élevée par rapport à la couche D-OP3. Néanmoins, l'abondance relative des nanoparticules de différents rayons (présentée sur la figure 3.32 partie II en échelle logarithmique) est similaire pour les deux dépôts avec la même distribution en deux étapes que celle reportée au paragraphe 3.4.1.4 :  $\propto r^{-2}$  pour  $r \leq 80$  nm et  $\propto r^{-3.7}$  pour  $r \geq 80$  nm. De plus, le film D-OP3 présente un nombre conséquent de plus grosses structures de diamètre  $\phi > 500$  nm similaires à celles obtenues à haute fluence laser pour des impulsions femtosecondes. On retrouve le type de corrélation entre la présence de nanoparticules à la surface des films et l'excitation du plasma que nous avons observé lors de l'optimisation de l'émission des atomes ionisés une fois. Nous allons donc nous appuyer sur le même type de simulations numériques que celles présentées au paragraphe 3.4.1.5 pour commenter les résultats expérimentaux.

### 3.5.2 Simulation et discussion

La simulation numérique de l'interaction d'une impulsion optimisée OP3 avec l'aluminium fournit les trajectoires thermodynamiques de différentes couches du matériau présentées sur les diagrammes Densité - Température de la figure 3.33. Les trajectoires thermodynamiques induites par l'impulsion femtoseconde SP ont été présentées plus haut (figure 3.22) mais sont rappelées ici. On constate que les couches superficielles (jusqu'à 10 nm) ablatées avec OP3 subissent une transition directe vers l'état de plasma et atteignent une température maximale

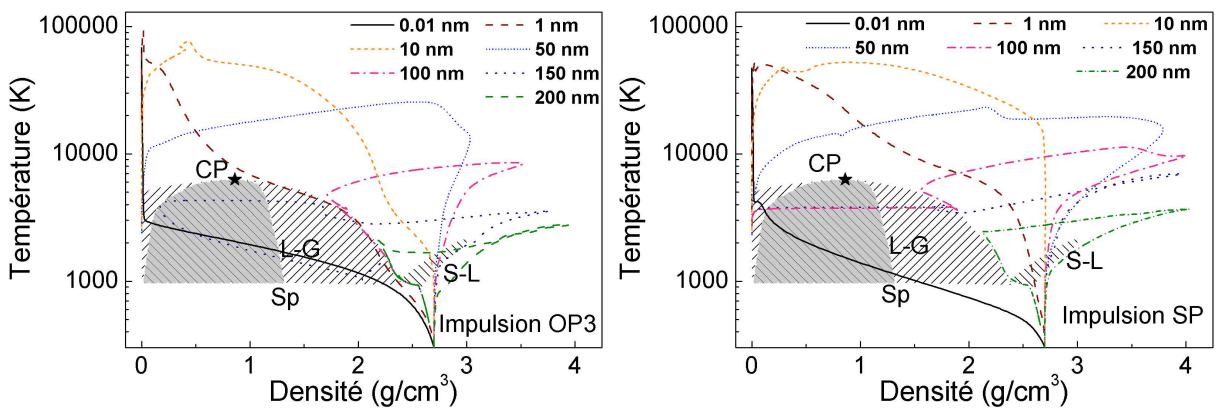


FIGURE 3.33 – Trajectoires thermodynamiques de la matière en fonction de la profondeur initiale dans des diagrammes Densité-Température induites par l'impulsion optimisée OP3 et l'impulsion femtoseconde SP. Le point critique CP est repéré par une étoile. Les parties hachurées indiquent les zones de coexistence liquide - gaz (L-G) et liquide - solide (S-L). La zone hachurée et grisée indique la phase instable mécaniquement qui est limitée par la ligne spinodale (Sp).

d'environ 80000 K en 20 à 30 ps. Dans le cas de SP, ces mêmes couches sont portées à 50000 K en environ 10 ps.

Pour les couches intermédiaires (50 nm), les impulsions OP3 et SP conduisent la matière dans des états très voisins en passant par une température maximale d'environ 25000 K. L'impulsion OP3 permet d'atteindre cette température en environ 20 ps à la suite d'un chauffage à volume quasi-constant tandis que l'augmentation de la température est plus rapide avec SP, le chauffage maximum est atteint en 10 ps à la suite d'une phase de forte compression et du début de l'expansion.

Contrairement à ce que nous avons trouvé pour l'impulsion femtoseconde SP, avec l'impulsion optimisée OP3 les couches plus profondes (100 et 150 nm) ne traversent pas la zone d'instabilité pour terminer leur expansion en gaz mais adoptent un comportement plus complexe similaire à celui constaté pour OP1 et LP mais de plus grande amplitude. En effet, cette zone du matériau atteint la limite binodale en environ 200 ps après avoir subi un chauffage doublé d'une forte compression (jusqu'à 3000 K et 4000 K à 100 et 150 nm de profondeur respectivement). La couche supérieure (100 nm) se relaxe alors le long de la limite de coexistence du liquide et du gaz tandis que la couche inférieure (150 nm) traverse les limites binodale et spinodale pour atteindre l'état gazeux à environ 1 ns puis se recondense vers l'état liquide (9 ns).

Enfin, la couche la plus profonde étudiée (200 nm) est chauffée par l'impulsion OP3 jusqu'à environ 2800 K en subissant une forte compression (35 premières picosecondes), puis s'étend à travers la zone de coexistence solide - liquide pour atteindre un minimum de température de 1600 K à 60 ps avant d'atteindre la limite binodale à 2000 K en 200 ps. Cette couche se refroidit ensuite le long de la limite de coexistence liquide - gaz. Nous avons vu plus haut, que l'impulsion femtoseconde induit le même type de comportement à cette profondeur mais aussi que la température atteinte est plus grande et que le trajet ne passe pas par la zone de coexistence solide - liquide.

Dans l'optique de la comparaison avec les résultats expérimentaux, nous constatons déjà que la température atteinte par la matière initialement en surface du solide est plus importante avec OP3 qu'avec SP. De plus les couches intermédiaires étant portées dans des états voisins par ces deux formes temporelles d'impulsions, nous supposons que le profil de température va être influencé par la mise en forme.

Nous avons donc utilisé (comme au paragraphe 3.4.1.5) la température  $T$  et la densité atomique  $n$  simulées avec l'impulsion optimisée OP3 pour calculer les profils spatiaux de la densité électronique et des proportions des atomes dans chaque état d'ionisation à 250 ns (centre de la fenêtre d'observation expérimentale). Ces courbes sont données dans la figure 3.34. Les mêmes profils ont été présentés plus haut pour l'impulsion femtoseconde SP (figure 3.23) et sont reportés à nouveau ici pour faciliter la comparaison. Nous constatons qu'avec l'impulsion OP3 la température atteinte à l'avant du plasma vaut environ 30000 K est supérieure à celle induite par SP (environ 14000 K). Nous avons observé que l'impulsion SP n'atteignait pas

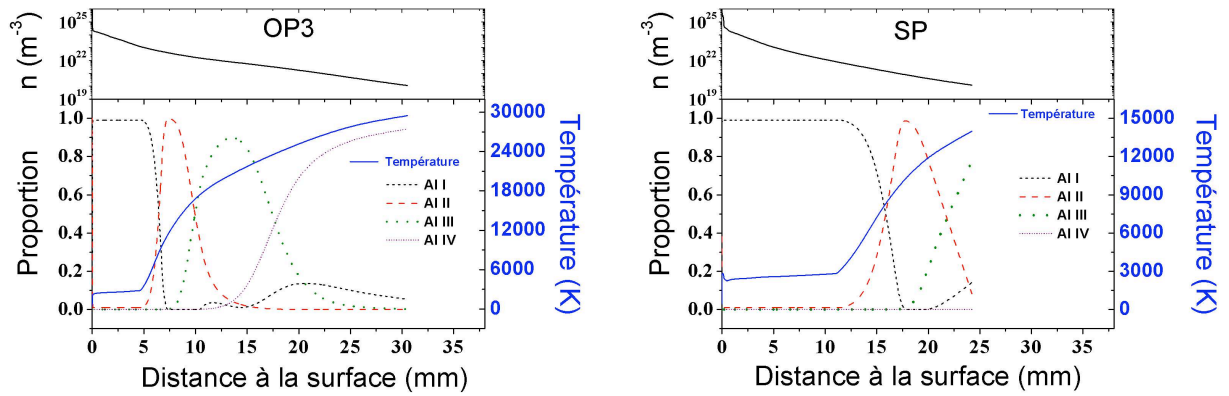


FIGURE 3.34 – Profils spatiaux de la densité atomique, de la température et des proportions des atomes dans les différents états d’ionisation induits par l’impulsion optimisée OP3 et l’impulsion femtoseconde SP à 250 ns après l’impact laser.

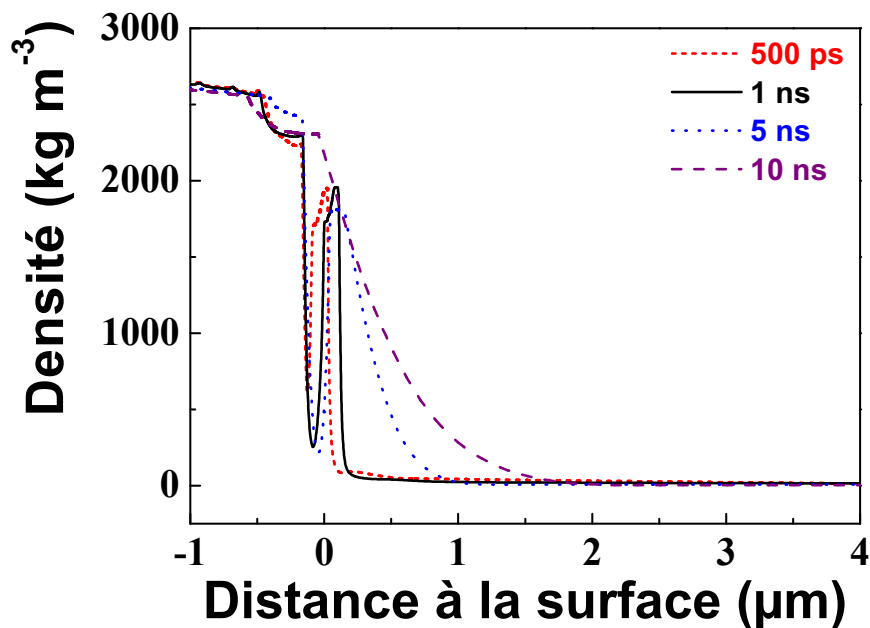


FIGURE 3.35 – Profil spatial de la densité en fonction du temps pour l’impulsion optimisée OP3 et l’impulsion femtoseconde SP.

une température suffisante pour ioniser totalement les Al-II et présentait donc une proportion d’Al-III dans le plasma réduite. L’impulsion OP3 conduit à la formation d’Al-IV à l’avant du panache et à une large zone occupée majoritairement par les Al-III plus à l’intérieur. Ceci est en bon accord avec le constat expérimental de l’amplification de l’émission des ions 2 fois chargés Al-III. L’impact de la mise en forme sur le signal des ions mono chargés Al-II peut être relié au gradient du profil de la température dans la zone occupée par ces éléments. L’impulsion

OP3 conduit à un plus fort gradient de température entre 5000 K et 14000 K que l'impulsion femtoseconde SP. Ceci entraîne une extension de la zone occupée par les atomes d'aluminium ionisés une fois plus réduite pour OP3 que pour SP (6.4 mm contre 10 mm pour une proportion > 10%).

Avec les optimisations précédentes, nous avons mis en corrélation l'excitation plus importante de la matière éjectée sous forme gazeuse avec la réduction de la quantité de nanoparticules produites. Nous avons suggéré que la formation de ces dernières est associée à l'éjection d'une couche liquide. La figure 3.35 montre l'évolution du profil spatial de la densité du matériau pour différents instants après le début de l'impulsion laser simulée pour les impulsions OP3. Contrairement à la situation provoquée par l'impulsion femtoseconde SP (figure 3.24), l'impulsion OP3 ne conduit pas à l'éjection d'une couche liquide. Un plateau à la densité liquide se forme entre 500 ps et 1 ns mais il ne survit pas pour les temps plus longs.

### 3.5.3 Conclusion

Les résultats expérimentaux couplés aux simulations nous permettent donc de mettre en évidence les différences entre l'ablation induite par une impulsion femtoseconde et celle provoquée par l'impulsion optimisée pour favoriser l'émission des atomes aluminium ionisés deux fois OP3. Alors que l'impulsion brève SP conduit à l'ablation des couches profondes du matériau principalement par le mécanisme d'explosion de phase, générant une grande quantité de liquide, l'impulsion OP3 autorise l'éjection d'une plus grande proportion de gaz et induit un couplage accru de l'énergie vers le plasma. Dans ce cas, l'explosion de phase ne semble pas dominer l'ablation des couches profondes du solide. La densité de nanoparticules produites est par conséquent réduite. Néanmoins, on observe la génération de grosses gouttes avec l'impulsion optimisée et nous suggérons que le comportement remarquable des couches profondes pourrait être impliqué dans leur formation. En effet, contrairement à la situation observée pour SP, le liquide des couches profondes ne semble pas être éjecté directement mais on constate une excitation des couches les plus profondes plus importante avec OP3 pouvant conduire à l'éjection tardive d'une grande quantité de liquide. En particulier, la baisse de température observée lors du passage de la couche à 200 nm dans la zone de coexistence solide - liquide pourrait être associée à la nucléation de liquide dans le solide métastable et éventuellement conduire à sa rupture. Néanmoins, les éléments dont nous disposons ne nous permettent pas d'élucider la question sans exploration supplémentaire.

### 3.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons exploré l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions femtosecondes sur l'ablation de cible d'aluminium dans des conditions de vide poussé ( $\sim 10^{-5}$  Pa) avec différents protocoles expérimentaux. Nous avons en premier lieu réalisé une étude spectroscopique systématique de l'émission optique du plasma afin d'identifier les transitions radiatives détectables par le dispositif expérimental. Parmi l'ensemble de ces raies atomiques, nous avons sélectionné les raies les plus intenses des trois premiers états d'ionisation de l'aluminium (neutre Al-I, ionisé une fois Al-II et ionisé deux fois Al-III), les tenant pour représentatives de chacune de ces populations dans le plasma. Les états supérieurs d'ionisation ne sont pas détectés par notre analyse de l'émission du panache d'ablation.

Nous avons alors étudié l'évolution de ces transitions avec la variation de la fluence laser. Nous avons constaté l'existence d'un seuil en fluence pour la détection des différentes raies qui augmente avec le degré d'ionisation de l'élément. Une fois le seuil de détection atteint, l'intensité de chaque raie augmente avec la fluence laser mais l'émission des neutres augmente nettement plus rapidement que celle des ions (Al-II). Par ailleurs, comme il avait déjà été reporté dans la littérature, l'augmentation de la fluence laser modifie la géométrie d'expansion du panache d'ablation. L'irradiation à faible fluence laser conduit à la formation d'un plasma fortement directif caractéristique d'un nombre de collisions réduit tandis que des impulsions de plus grande fluence laser génèrent un plasma sphérique typique d'une expansion équilibrée thermiquement par de nombreuses collisions. Des couches minces réalisées avec des fluences laser différentes révèlent que la densité de nanoparticules (rayon maximum de l'ordre de la centaine de nanomètres) diminue avec la fluence laser tandis que l'on constate la présence de particules (gouttes et escarbilles) de plus grande taille (de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns) sur les surfaces des films produits avec les plus hautes fluences laser. De façon globale, l'augmentation de la fluence laser conduit à un plasma dans un état d'excitation plus important. Néanmoins, les comportements observés laissent supposer que l'accroissement de l'énergie incidente induit aussi une augmentation de la quantité de matière ablatée sous forme gazeuse. L'énergie cinétique des espèces ablatées n'apparaît pas sensiblement affectée. La diminution de la densité de nanoparticules avec l'accroissement de la fluence laser est associée à la diminution de la quantité de matière éjectée sous forme liquide.

A la suite de cette première étude en fonction de l'énergie du laser, nous avons étudié la réponse de l'émission optique du plasma d'ablation (sur l'émission de l'Al-I et de l'Al-II) à une mise en forme temporelle arbitraire des impulsions laser pour une fluence modérée ( $3.8 \text{ J/cm}^2$ ) et une fluence haute ( $10.9 \text{ J/cm}^2$ ). Nous avons imposé deux types de formes : des impulsions étirées de durées comprises entre 150 fs (impulsion non mise en forme) et environ 1 ps ainsi que des doubles impulsions séparées par des délais allant jusqu'à environ 6 ps. L'augmentation des durées des impulsions ou de la séparation entre les doubles impulsions engendre une amplification du signal ionique qui est plus marquée à faible qu'à haute fluence laser. De plus, le signal provenant des éléments neutres reste quasiment constant pour la fluence laser basse tandis qu'il

diminue pour la fluence laser haute. Nous avons expliqué qualitativement les observations par une modification globale de la quantité de gaz éjectée et nous avons attribué les disparités entre les deux fluences laser à un effet de saturation lorsque l'énergie incidente devient trop importante. Par ailleurs, ces observations nous ont permis de définir les conditions adaptées à nos premiers essais de mise en forme temporelle des impulsions optimisée numériquement à l'aide d'une boucle de rétroaction sur l'émission optique du plasma.

Ayant constaté une différence de dynamique entre les réponses de l'émission des atomes neutres Al-I et des atomes ionisés une fois Al-II à des formes temporelles arbitraires, nous avons optimisé la distribution temporelle de l'énergie afin de modifier les émissions relatives des différents éléments Al-I, Al-II et Al-III. Nous avons utilisé pour cela une boucle d'adaptation par algorithme génétique ayant pour individu la forme temporelle et pour critère de sélection une contrainte sur l'émission optique relative des différents états d'ionisation de l'aluminium. Dans un premier temps, nous avons tenté de favoriser l'émission des ions Al-II devant l'émission des atomes neutres l'Al-I pour une fluence laser de  $5.8 \text{ J/cm}^2$  (environ 10 fois le seuil d'ablation). La meilleure forme temporelle générée par l'algorithme dans ces conditions (forme optimisée OP1) est une série d'impulsions femtosecondes séparées par 1 à 2 ps modulées par une enveloppe gaussienne de largeur à mi-hauteur de 6 ps permettant d'augmenter l'intensité de l'ensemble des raies ioniques détectées et de diminuer l'intensité de l'émission des neutres. Elle conduit à des films minces d'épaisseur plus réduite que l'impulsion femtoseconde (SP) et présentant une densité surfacique de nanoparticules amoindrie. Deux formes temporelles simplifiées ont été extraites de l'impulsion OP1 : une double impulsion (DP) de délai de séparation égal à 10 ps (encadrement de OP1 par deux pics) et une impulsion étirée (LP) de durée 6 ps (largeur de l'enveloppe de OP1). L'impulsion DP conduit à une amplification de l'émission des ions légèrement moindre que OP1 mais la diminution du signal des neutres est plus efficace. Le film produit par DP est d'épaisseur comparable à celle de OP1 mais la densité de nanoparticules est encore réduite et l'on observe la présence de gouttes. Enfin la forme temporelle LP entraîne des conséquences très proches de celles induites par OP1 à l'exception de l'épaisseur du film qui lui est associé qui est plutôt comparable à celle de la couche produite avec l'impulsion femtoseconde SP. L'étude par diffraction de rayons X de la structure cristalline de chaque film révèle un taux de cristallinité plus important pour SP et DP que pour les distributions temporellement plus étendues OP1 et LP.

La deuxième optimisation que nous avons menée est le prolongement de la première pour les plus basses fluences laser. En effet, la même règle de sélection pour l'algorithme génétique a été appliquée mais nous avons fixé la fluence laser à  $1.2 \text{ J/cm}^2$  (environ 2 fois le seuil d'ablation). La distribution temporelle la plus adaptée OP2 consiste en une impulsion gaussienne picoseconde (de largeur à mi-hauteur  $\sim 1 \text{ ps}$ ) encadrée par deux séries de pics femtosecondes s'étalant sur environ 5 ps. Cette forme permet d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit des raies ioniques les plus intenses et même de détecter des raies d'Al-II invisibles avec SP. L'amplification du signal des ions est accompagnée d'une réduction du signal des neutres. Les

films produits à cette fluence laser par SP et OP2 présentent la même densité de particules mais le dépôt associé à SP apparaît plus rugueux que celui de OP2.

Nous avons enfin réalisé une dernière optimisation dans le but de favoriser l'émission des Al-III devant celle des Al-II pour la même fluence laser que celle de la première optimisation ( $5.8 \text{ J/cm}^2$ ). La meilleure forme fournie par l'algorithme est un pic femtoseconde central (durée  $\sim 150 \text{ fs}$ ) concentrant 63 % de l'énergie encadré par une série de pré et de post impulsions correspondant respectivement à 13 % et 21 % de l'énergie et séparées les unes des autres d'environ 1 ps, l'ensemble s'étirant sur 12 ps. Cette mise en forme conduit à une forte augmentation de l'émission des raies d'al-III et à une diminution de l'intensité émises par les transitions d'Al-II. De plus, la surface du film produit avec cette impulsion est très pauvre en nanoparticules et présente comme pour DP l'apparition de particules de tailles plus importantes telles que des gouttes (ou des escarbilles).

D'autre part, dans l'ensemble de ces optimisations nous avons pu mettre en évidence expérimentalement la nécessité de définir une température d'excitation pour chaque espèce (Al-I, Al-II, et Al-III). L'impact de la mise en forme sur les températures ne se fait sentir que sur celle des Al-III. A l'aide de simulations numériques de l'interaction des différentes impulsions laser avec l'aluminium, nous avons pu établir que les atomes dans les différents états d'ionisation sont spatialement séparés au sein du plasma en raison du profil de densité décroissant et d'un profil de température croissant avec la distance à la surface. Nous avons pu alors comparer les différentes distributions d'atomes neutres et ionisés et reproduire qualitativement les comportements observés expérimentalement en termes d'émission optique du plasma. Nous avons pu de plus établir que la formation d'au moins une partie des nanoparticules observées (diamètre maximum de l'ordre de 200 nm) est associée au mécanisme d'explosion de phase couplé à la relaxation du stress induit par le caractère ultra-bref du dépôt énergétique ainsi qu'aux processus d'ablation assurant la transition entre ce dernier et la production de matière atomisée (décomposition spinodale, produits liquides de la fragmentation au point critique et de la fragmentation du fluide sur-critique). Enfin nous avons suggéré que la production de particules de tailles plus importantes (500 nm à plusieurs microns) pourrait être reliée à des fluctuations de température et de densité dans les couches profondes du matériau. Les formations des nanoparticules et des plus gros agrégats semblent être en compétition et s'exclure mutuellement dans une certaine mesure. Pour progresser dans la compréhension de ces phénomènes, il faudrait coupler les simulations numériques déjà réalisées avec des modèles de nucléation pour affiner le traitement des changements de phase.

L'ensemble de cette étude nous permet de tirer plusieurs conclusions quant aux potentialités et aux conséquences de la mise en forme temporelle des impulsions femtosecondes sur l'ablation de l'aluminium. La fluence laser est un paramètre important car elle permet de sélectionner les phénomènes sur lesquels on souhaite avoir le contrôle le plus important. A basse fluence laser (proche du seuil d'ablation), les modifications les plus importantes sont constatées sur l'émission

du plasma. La création de plasma étant faible dans ces conditions, un meilleur couplage de l'énergie incidente permet de favoriser l'excitation de ce dernier. A contrario, les morphologies des films induits ne varient pas de façon importante car les mécanismes dominant l'éjection de la majorité de la matière dans ce domaine énergétique restent les mêmes (explosion de phase, spallation ou écaillage).

Lorsque l'on augmente la fluence laser, une plus grande quantité de plasma est formée par les impulsions femtosecondes. L'impact de la mise en forme temporelle sur l'intensité totale d'émission optique du plasma est donc plus réduite. On constate, néanmoins, qu'un étalement temporel de l'énergie permet d'augmenter l'excitation de la phase gazeuse à travers l'augmentation du taux d'ionisation (OP1 et LP). Le taux d'ionisation maximum du plasma étant obtenu lorsque l'on couple l'aspect bref et intense du dépôt d'énergie en régime femtoseconde avec une préparation du matériau par des pré impulsions (DP et OP3). Ceci valide la possibilité d'un contrôle gradué et ciblé de l'excitation du plasma d'ablation par une mise en forme temporelle des impulsions laser.

Dans ces conditions de haute fluence laser, la structure des films minces est extrêmement sensible à la mise en forme temporelle, en particulier au niveau de la densité de nanoparticules. Les impulsions femtosecondes SP engendrent la plus forte production de nanoparticules. Nous pensons que le mécanisme dominant l'ablation dans ces conditions est l'explosion de phase associée à un fort confinement du stress qui produit d'intenses ondes de chocs. Ces dernières favorisent l'expulsion de couches de liquide qui se décomposent en nanoparticules. Les formes temporelles OP1 et LP produisent une quantité de nanoparticules plus réduite et nous suggérons que cette différence s'explique par un amortissement des contraintes plus important induit par l'augmentation de la durée du dépôt d'énergie ainsi que par une réduction du mécanisme d'explosion de phase en faveur de celui de fragmentation car le chauffage du matériau se déroule pendant son expansion. La densité de nanoparticules est fortement réduite à la surface des films produits par DP car la seconde impulsion re-chauffe la zone pré-irradiée par la première au moment où celle-ci atteint un maximum d'absorption. Enfin, la distribution OP3 produit des films dont la surface est quasiment libre de nanoparticules. L'explication de ce phénomène est du même ordre que pour la double impulsion mais avec une meilleure répartition d'énergie entre la phase de préparation du matériau et la phase couplage énergétique principal.

De façon plus générale, nous constatons que le procédé d'optimisation par algorithme génétique est susceptible de fournir des structures temporelles adaptées à diverses contraintes avec en particulier une possibilité de contrôle gradué et ciblé de l'excitation du plasma et de la génération de nanoparticules. Même dans le cas où les solutions sont à chercher du côté de formes « classiques » comme les doubles impulsions ou les impulsions étirées, les optimisations sont susceptibles d'orienter l'utilisateur sur le choix des paramètres (durée d'impulsion ou délai de séparation). D'autre part, leurs résultats sont aussi potentiellement porteurs d'informations sur les modalités de l'interaction et sur les processus mis en jeu au cours de l'ablation. En parti-



culier ici, nous pouvons dresser le tableau général suivant : l'irradiation en régime femtoseconde induit de grandes températures initiales avant toute expansion et génère d'importantes ondes de pression. De plus, une grande partie de l'énergie est couplée à la fraction liquide de la matière éjectée conduisant à un gaz faiblement excité mais à une grande quantité de matière éjectée sous forme liquide. L'augmentation de la durée d'impulsion permet de relâcher les contraintes et de chauffer le matériau pendant son expansion. Cela entraîne la formation d'un gaz plus chaud et plus excité. L'éjection de liquide à proprement parlé est réduite (explosion de phase moins efficace) et l'on obtient une mixture de gaz et de liquide par fragmentation du fluide sur-critique en expansion. L'utilisation de double impulsion avec un délai adapté autorise un confinement important de l'énergie incidente. Enfin, l'utilisation de pré impulsions très bruyées permet de préparer le matériau en gardant le confinement de la chaleur tout en évitant celui du stress (contrairement au résultat d'une double impulsion). Le mécanisme dominant durant le préchauffage est alors la fragmentation (plutôt que l'explosion de phase et la génération d'ondes de pression). L'éjection de liquide est fortement réduite et l'excitation de la phase gazeuse est alors la plus importante. Nous concluons que la mise en forme temporelle des impulsions laser femtosecondes permet de modifier l'absorption de l'énergie incidente totale et de maîtriser les phénomènes de confinement du stress. Ceci a pour conséquence la modification des proportions de liquide et de gaz dans l'ensemble de la matière éjectée ainsi que la canalisation de l'énergie vers la phase gazeuse dont l'excitation peut être modifiée.

## 4.1 Introduction

Après avoir étudié au cours du chapitre précédent la réponse de l'émission optique d'un panache d'ablation d'aluminium à la mise en forme temporelle des impulsions laser, nous allons nous intéresser maintenant au comportement d'un alliage de cuivre et de zinc, le laiton. L'étude de ce type de matériau est plus complexe à mener que celle d'un métal théoriquement bien compris comme l'aluminium. Néanmoins les applications pratiques de la maîtrise de l'ablation laser de matériaux composés et des phénomènes qui y sont associés sont considérablement plus étendus. En plus de tenter d'induire des modifications de l'excitation du plasma par la mise en forme temporelle des impulsions comme nous l'avons fait sur l'aluminium (chapitre précédent), il est envisageable de maîtriser les proportions ablatées de chacun des deux éléments composants l'alliage. Le laiton est un matériau adapté à ce type d'investigations car les températures de fusion et de vaporisation, ainsi que les potentiels d'ionisation du cuivre et du zinc sont différents (ces caractéristiques sont rappelées dans la table 4.1). De plus, l'étude de l'ablation de matériaux métalliques composés fait l'objet d'un nombre important de publication permettant d'intégrer notre étude dans un cadre bibliographique étendu. Par ailleurs, le cuivre et le zinc présentent des raies d'émission spectroscopiques dans la même plage de longueur d'onde et pouvant être résolues spectralement par notre dispositif expérimental.

L'étude du panache d'ablation induit par laser sur les alliages métalliques est de première importance pour l'étude de la composition chimique d'échantillons par analyse spectroscopique de l'émission optique du plasma (LIBS) comme en archéologie [143, 144] ou dans la restauration d'oeuvres d'art [145, 146]. L'utilisation de l'ablation laser pour l'analyse élémentaire d'échantillons s'avère de même très féconde dans les situations où le matériau à étudier est difficilement accessible [147]. Dans ce cadre, l'utilisation des impulsions laser femtosecondes ouvre

	Matériau	
	Cuivre	Zinc
<b>Température de fusion</b>	1358 K	693 K
<b>Température de vaporisation</b>	2840 K	1180 K
<b>Potentiel de 1<sup>ère</sup> ionisation</b>	7.73 eV	9.39 eV
<b>Potentiel de 2<sup>nde</sup> ionisation</b>	20.29 eV	27.36 eV

TABLE 4.1 – Températures de fusion, de vaporisation et potentiels d'ionisation du cuivre et du zinc.

de nombreuses perspectives en vertu de la faible extension de la zone affectée thermiquement par l'irradiation. L'étude de matériau composés en partie de zinc, comme le bronze, à partir du plasma d'ablation est reportée dans plusieurs publications récentes [146, 148] avec en particulier la comparaison de l'ablation induite par des impulsions laser de durées nanosecondes et femtosecondes. De plus, l'optimisation du procédé de LIBS a été démontrée en employant des impulsions femtosecondes pour l'ablation puis en réalisant une post-irradiation du plasma parallèlement à la surface avec des impulsions nanosecondes [149]. Dernièrement, la formation de nanoparticules à partir de l'ablation laser en régime femtoseconde de  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  a été étudiée [150]. L'ablation laser du laiton (CuZn) a été explorée, dans l'optique de l'analyse élémentaire des échantillons, tant par l'analyse de l'émission optique du panache d'ablation [151] que par des méthodes de spectrométrie de masse [152]. Margetic et Al. ont démontré l'absence d'ablation sélective de l'un des deux métaux avec l'augmentation du nombre d'impulsions [153].

L'étude présentée dans ce chapitre s'inscrit dans une dynamique similaire à celle qui a motivé les études citées ci-dessus bien que notre équipe de recherche soit historiquement orientée vers les procédés de dépôt de couches minces. En effet, nous avons réalisé ces travaux en collaboration avec D. Gray et A. Klini de l'« Institute of Electronic Structure and Laser » (IELS) de la « Foundation for Research and Technology » (FORTH) de Crète. Notre étude s'est tout d'abord portée sur l'investigation du spectre de l'émission optique du plasma de CuZn induit par des impulsions laser femtosecondes non mises en forme. Cette entrée en matière nous a permis de sélectionner plusieurs zones spectrales représentatives de l'émission des atomes du plasma. Nous avons ensuite mené une exploration systématique de l'impact de différentes formes temporelles des impulsions laser sur l'émission dans ces fenêtres spectrales. Différents types d'impulsions laser ont été testées : impulsions étirées (jusqu'à des durées de 10 ps) et doubles impulsions (séparées au maximum par 14 ps). Différentes conditions énergétiques d'irradiations ont été explorées. Nous présentons enfin les résultats de plusieurs optimisations des distributions temporelles de l'énergie incidente par algorithme génétique (avec une boucle de rétroaction basée sur l'émission optique du plasma). Le but de la première est de maîtriser le rapport des intensités d'émission des atomes de zinc et de cuivre neutres pour tenter de contrôler les proportions ablatées de chacun de ces matériaux. Les résultats ne sont malheureusement pas satisfaisants.

Les autres optimisations ont pour objectif l'amplification du signal émis par les espèces neutres à faible énergie et de celui issu des espèces ioniques monochargées à énergie plus importante. Nous concluons ce chapitre en montrant la possibilité d'induire une émission optique du plasma d'intensité équivalente avec une impulsion femtoseconde ou avec une impulsion de fluence laser plus réduite présentant une forme temporelle optimisée. Ceci reflète une forme d'équivalence entre l'énergie et la forme temporelle d'une impulsion.

## 4.2 Emission optique du laiton en régime femtoseconde

De la même manière que nous l'avons fait au chapitre précédent pour l'aluminium, nous débutons notre étude concernant le laiton (CuZn) par une analyse systématique de l'émission optique du plasma induit par des impulsions femtosecondes non-mises en formes (durée d'environ 150 fs) dans des conditions de vide extrême (pression au sein de la chambre d'interaction de l'ordre  $10^{-5}$  Pa). Les cibles de laiton que nous employons sont composées à 62 % de Cuivre et 38 % de Zinc. Dans un premier temps, nous avons caractérisé le spectre de l'émission optique du plasma de laiton. Nous avons complété cette étude par une investigation du comportement du panache d'ablation en fonction de la fluence laser et par une discussion de la structure spatiale plasma.

### 4.2.1 Caractérisation du spectre d'émission optique du laiton en régime femtoseconde

Afin d'obtenir des mesures avec une précision et une sensibilité suffisante, les acquisitions sont réalisées avec  $N = 45$  tirs laser successifs et moyennées sur 5 événements. Les conditions spatiales et temporelles des acquisitions qui permettent d'enregistrer le maximum de signal sont les mêmes qu'au chapitre précédent. L'émission lumineuse du plasma est collectée par une lentille de 25 mm de diamètre centrée à 3 mm de la surface, à un délai  $t = 100$  ns et pendant un temps d'intégration  $\delta t_{acq} = 300$  ns (cf. chapitre 2). Dans ces conditions, le dispositif d'acquisition détecte l'émission associée aux transitions électroniques des atomes de Cuivre et de Zinc neutres (Cu-I et Zn-II) et ionisés une fois (Cu-II et Zn-II).

La figure 4.1 montre le spectre d'émission entre 200 et 700 nm du plasma de laiton induit par des impulsions femtosecondes de  $4\text{J}/\text{cm}^2$ . La table 4.2 récapitule l'ensemble des raies atomiques détectées et identifiables dans notre configuration expérimentale, accompagnées de leurs caractéristiques spectroscopiques [119]. Les raies les plus intenses sont indexées sur la figure en référence à la table 4.2. Sur les figures 4.2 et 4.3, nous avons représenté les transitions atomiques étudiées dans les diagrammes Grotrians associés au Cuivre au Zinc. Remarquons enfin, que le faible nombre de raies de Cu-II et de Zn-II ainsi que l'absence d'émissions associées à des états d'ionisation plus importants ne reflètent, a priori, que la capacité limitée du dispositif d'observation à détecter et/ou à différencier les différentes raies. De plus, les raies de Cu-II et Zn-II (t à ad) que nous étudions ne sont distinguées et identifiables que grâce à l'utilisation du réseau haute résolution comportant 1200 traits / mm, tandis que le réseau basse résolution de 300 traits / mm (principalement employé dans notre étude) impose de grouper les raies à 490.903, 491.162 et 491.838 nm (v,w,x) ainsi qu'à 492.403, 492.639 et 493.165 nm (y,z,aa).

Comme nous l'avons rappelé dans la table 4.1, le cuivre et le zinc présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes. Les fortes disparités au niveau des températures de

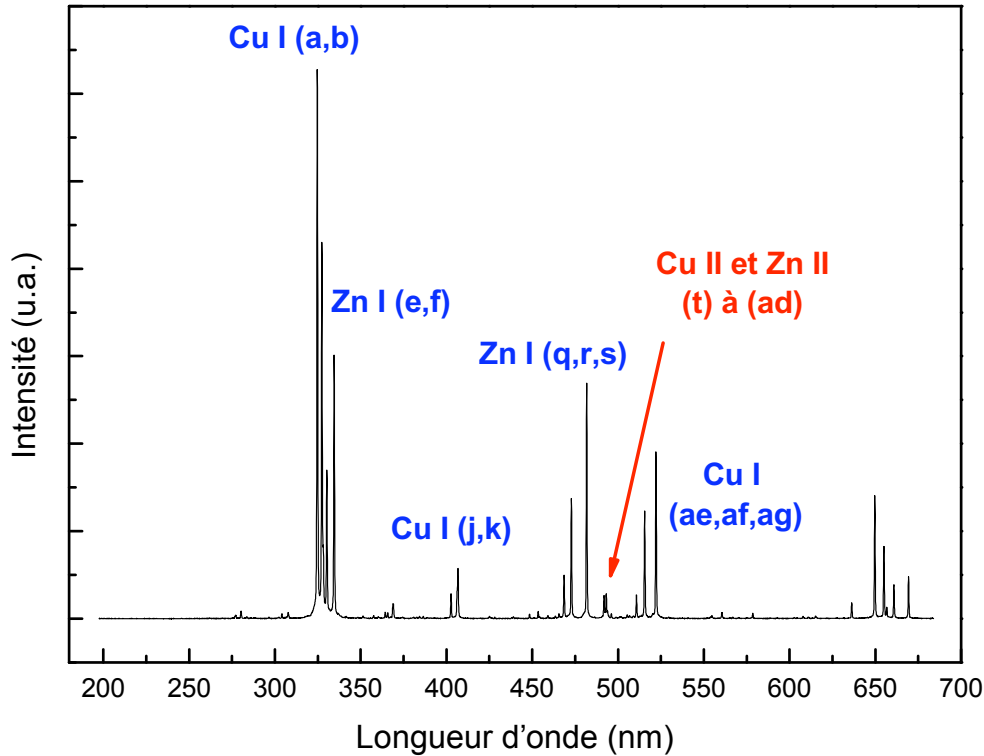


FIGURE 4.1 – Spectre d'émission du laiton induit par 45 impulsions de durée 150 fs et de fluence laser  $4 \text{ J/cm}^2$  (l'indexation des raies fait référence à la table 4.2).

vaporisation indiquent que le Zinc a tendance à se vaporiser plus rapidement que le cuivre dans les mêmes conditions de température et de pression. Ceci peut poser des problèmes lors de l'ablation laser du laiton si la vaporisation par des processus thermiques domine. On obtient alors une ablation préférentielle des atomes de zinc et le flux de particules éjectées ne conserve pas la stoechiométrie de la cible d'une part, et d'autre part une ablation prolongée par de nombreuses impulsions entraîne l'appauvrissement en zinc de la surface [152, 154].

En régime femtoseconde, il est néanmoins communément admis que l'ablation conserve la stoechiométrie de la cible (pour des impulsions de fluence laser supérieure au seuil d'ablation). On parle d'ablation « congruente » [146, 153]. Afin de tester cette hypothèse dans nos conditions expérimentales, nous avons réalisé un grand nombre d'acquisitions (45 impulsions sans moyennage) sur la même zone d'irradiation pour une fluence laser de  $4 \text{ J/cm}^2$ . L'évolution de l'intensité d'émission des raies de Cu-I à  $324,75 \text{ nm}$  (a) et de Zn-I à  $330,3 \text{ nm}$  (e) est reportée sur la figure 4.4. Il est possible que le comportement observé (légère augmentation du signal suivie d'une réduction rapide jusqu'à 750 impulsions) soit causé par l'ablation qui décale le plan d'irradiation vers la profondeur du matériau. Ceci indique une zone de travail privilégiée comprise entre 100 et 500 impulsions par site. De plus, les deux raies suivent la même évolution indiquant que la proportion de cuivre et de zinc reste constante durant l'ablation. L'évolution similaire observée pour les autres raies suggère que le rapport d'intensité d'émission des différentes transitions est

Espèce	Longueur d'onde (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	Config. , J i	$E_i$ (eV)	$g_i$	Config. , J k	$E_k$ (eV)	$g_k$
Cu I (a)	324.754	$1.39 \cdot 10^8$	$^2S, 1/2$	0	2	$^2P^0, 3/2$	3.82	4
Cu I (b)	327.396	$1.37 \cdot 10^8$	$^2S, 1/2$	0	2	$^2P^0, 1/2$	3.79	2
Cu I (c)	327.982		$^2D, 3/2$	1.64		$^2F^0, 5/2$	5.42	
Cu I (d)	328.272		$^4F^0, 5/2$	5.42		$^2G, 7/2$	8.93	
Zn I (e)	330.258	$1.2 \cdot 10^8$	$^3P, 1$	4.03	3	$^3D, 2$	7.78	5
	330.294	$6.7 \cdot 10^7$	$^3P, 1$	4.03	3	$^3D, 1$	7.78	3
Zn I (f)	334.502	$1.7 \cdot 10^8$	$^3P, 2$	4.08	5	$^3D, 3$	7.78	7
	334.557	$4 \cdot 10^7$	$^3P, 2$	4.08	5	$^3D, 2$	7.78	5
	334.594	$4.5 \cdot 10^6$	$^3P, 2$	4.08	5	$^3D, 1$	7.78	3
Cu II (g)	368.656		$^3F^0, 3$	8.49		$^1G, 4$	11.85	
Cu II (h)	381.887		$^3P^0, 1$	14.99		$^3P, 0$	18.24	
Cu II (i)	382.691		$^3P^0, 2$	14.89		$^3S, 1$	18.13	
Cu I (j)	402.263	$1.9 \cdot 10^7$	$^2P^0, 1/2$	3.79	2	$^2D, 3/2$	6.87	4
Cu I (k)	406.264	$2.1 \cdot 10^7$	$^2P^0, 3/2$	3.82	4	$^2F^0, 7/2$	6.87	6
Zn I (l)	411.321			5.80			8.82	
Cu I (m)	448.04	$3 \cdot 10^6$	$^2P^0, 1/2$	3.79	2	$^2S, 1/2$	6.55	2
Cu I (n)	458.697	$3.2 \cdot 10^7$	$^4F^0, 7/2$	5.10	8	$^4D, 5/2$	7.80	6
Zn I (o)	462.981			5.80			8.48	
Cu I (p)	465.112	$3.8 \cdot 10^7$	$^4F^0, 9/2$	5.07	10	$^4D, 7/2$	7.74	8
Zn I (q)	468.08		$^3P^0, 0$	4.00		$^3S, 1$	6.66	
Zn I (r)	472.20		$^3P^0, 1$	4.03		$^3S, 1$	6.66	
Zn I (s)	481.05		$^3P^0, 2$	4.08		$^3S, 1$	6.66	
Cu II (t)	485.125		$^3G, 4$	14.34		$^3G^0, 4$	16.89	
	485.967		$^3G, 5$	14.33		$^3G^0, 5$	16.88	
Cu II (u)	490.141		$^3P, 2$	14.34		$^3F^0, 3$	16.87	
Cu II (v)	490.903		$^3G, 5$	14.33		$^3H^0, 5$	16.85	
Zn II (w)	491.162	$1.6 \cdot 10^8$	$^2D, 3/2$	12.02	4	$^2F^0$	14.54	6
Cu II (x)	491.837		$^3G, 3$	14.60		$^3H^0, 4$	17.12	
Zn II (y)	492.403		$^2D, 5/2$	12.02		$^2F^0$	14.54	
Cu II (z)	492.639		$^3P, 1$	14.34		$^1P^0, 1$	16.86	
Cu II (aa)	493.165		$^3D, 4$	14.34		$^3H^0, 5$	16.85	
Cu II (ab)	494.302		$^3P, 2$	14.34		$^3P^0, 1$	16.84	
Cu II (ac)	495.373		$^1G, 4$	14.61		$^1H^0, 5$	17.12	
Cu II (ad)	498.55		$^3D, 3$	14.39		$^3F^0, 4$	16.88	
Cu I (ae)	510.554	$2 \cdot 10^6$	$^2D, 5/2$	1.39	6	$^2P^0, 3/2$	3.82	4
Cu I (af)	515.324	$6 \cdot 10^6$	$^2P^0, 1/2$	3.79	2	$^2D, 3/2$	6.19	4
Cu I (ag)	522.007	$1.5 \cdot 10^7$	$^2P^0, 1/2$	3.82	4	$^2P^0, 3/2$	6.19	4
Cu I (ah)	578.213	$1.65 \cdot 10^6$	$^2D, 3/2$	1.64	4	$^2P^0, 1/2$	3.79	2
Zn I (ai)	636.234	$4.74 \cdot 10^7$	$^1P^0, 1$	5.80	3	$^1D, 2$	7.74	5

TABLE 4.2 – Raies spectroscopiques du cuivre et du zinc accessibles associées à leurs paramètres. Les raies principalement étudiées sont grisées.

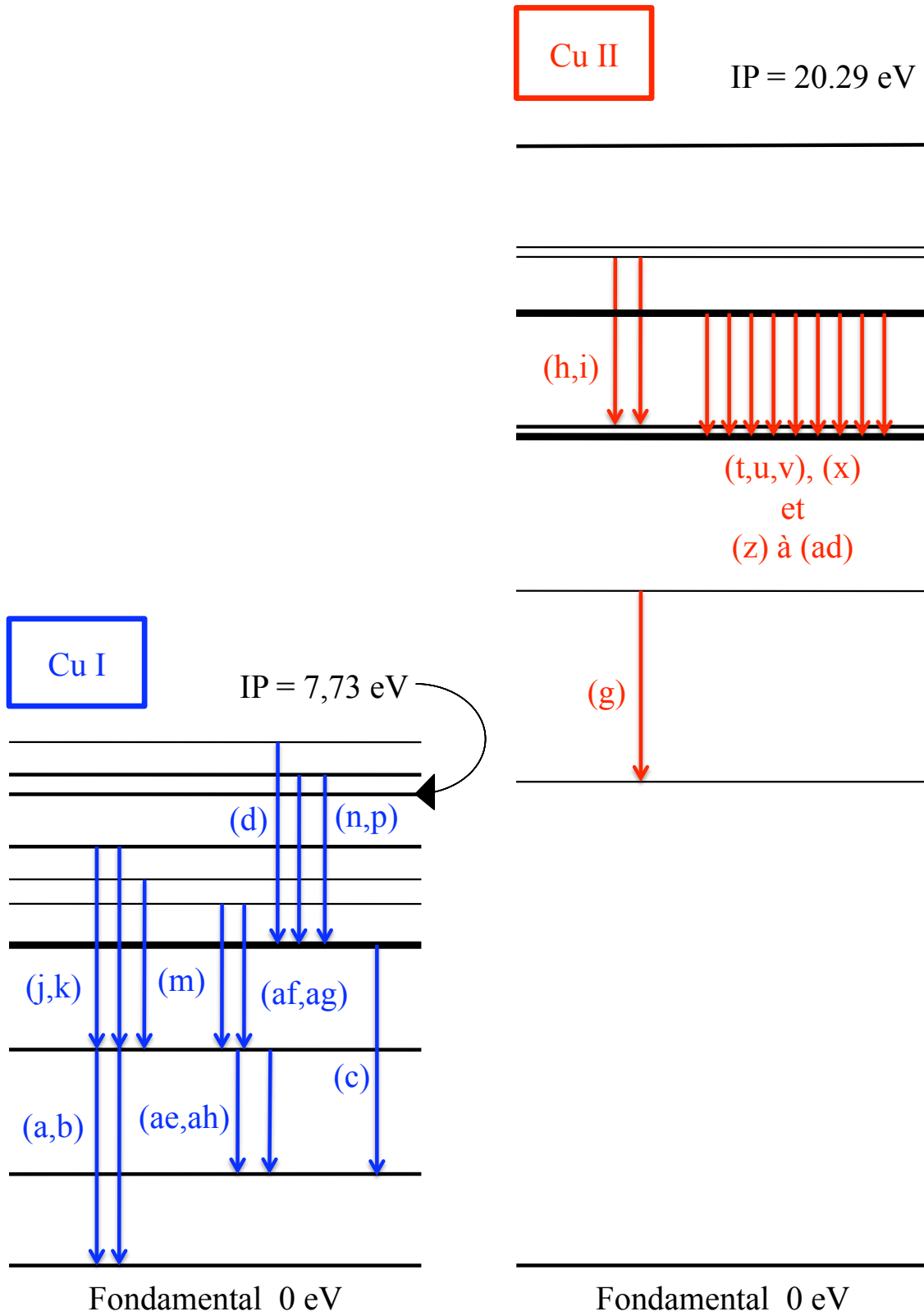


FIGURE 4.2 – Diagrammes grotrians du Cuivre à l'état neutre (Cu-I) et ionisé une fois (Cu-II) pour les raies étudiées.



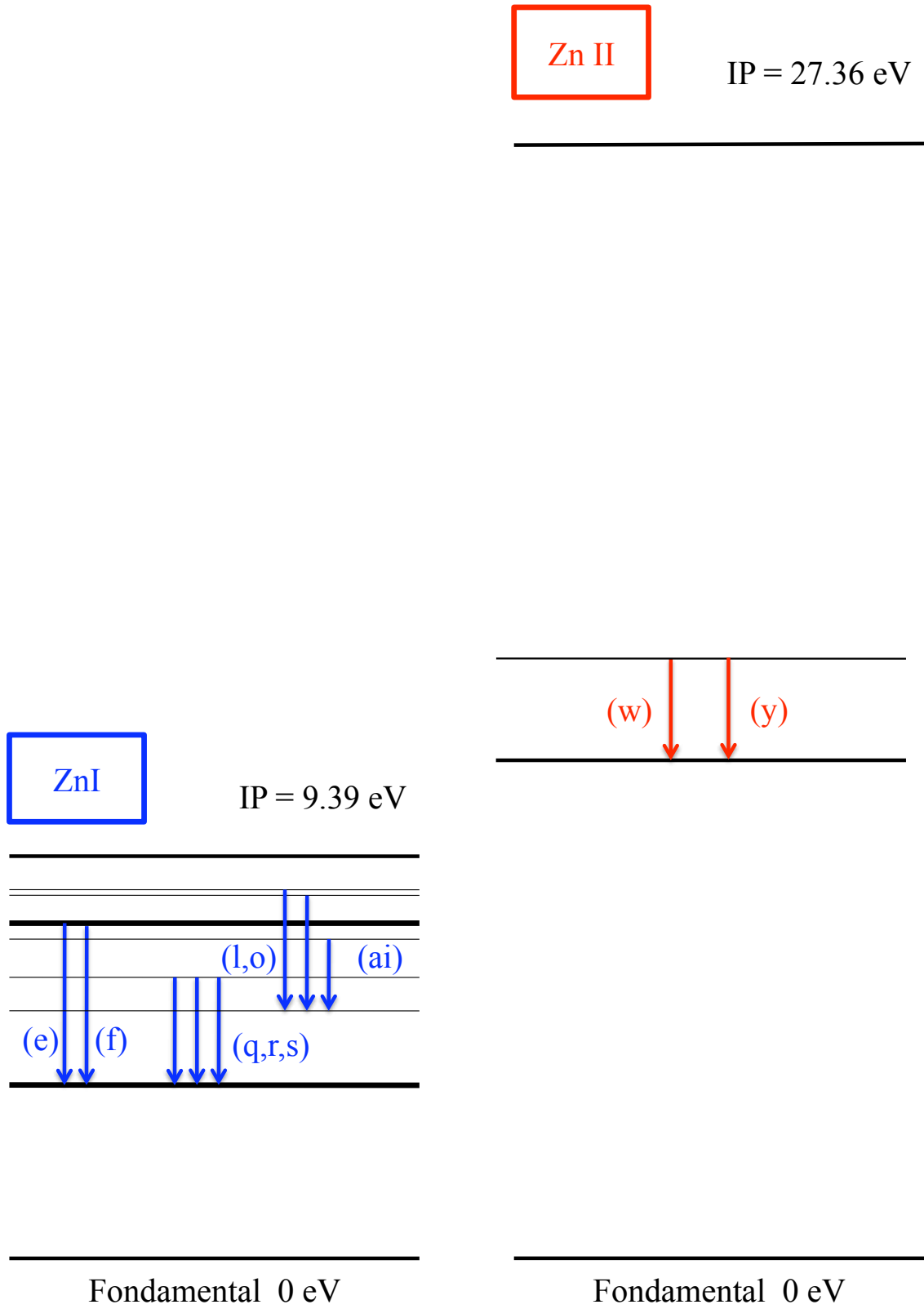


FIGURE 4.3 – Diagrammes grotrians du Zinc à l'état neutre (Zn-I) et ionisé une fois (Zn-II) pour les raies étudiées.

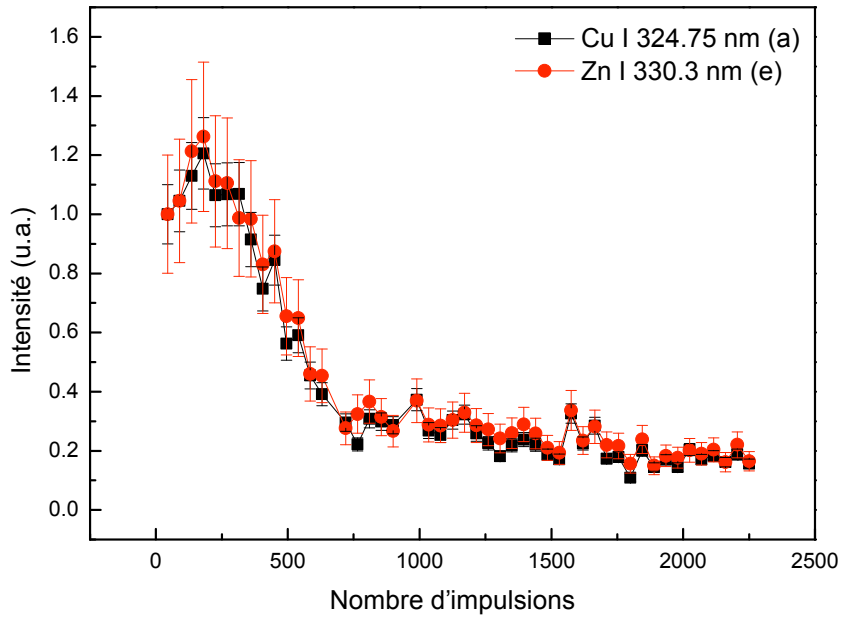


FIGURE 4.4 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a) et (e) de cuivre et de zinc en fonction du nombre d'impulsions sur le même spot (l'ordonnée correspond au signal divisé par la valeur pour la première acquisition). La fluence laser vaut  $4 \text{ J/cm}^2$ .

globalement insensible à une diminution de l'amplitude du signal provoquée par l'augmentation du nombre d'impulsions par site. Ceci permet de conclure qu'il n'y a pas d'appauvrissement de la cible en zinc. Il ne se produit donc pas d'ablation sélective et nous supposons dans la suite que l'ablation est congruente. Nous allons maintenant présenter l'évolution de l'émission optique du plasma en fonction de la fluence laser.

### 4.2.2 Evolution de l'émission optique du laiton en fonction de la fluence laser

La gamme de fluence que nous pouvons explorer s'étend de 0.2 à 6 J/cm<sup>2</sup> environ. Nous avons donc étudié le comportement de l'émission du plasma dans ce domaine énergétique. La figure 4.5 illustre l'évolution de l'intensité lumineuse émise par les espèces neutres (partie I) et ionisées (partie II). Nous avons focalisé notre attention sur les raies les plus intenses de Cu-I (a), Cu-II (v, x, z et aa), Zn-I (e, f et r) et Zn-II (w et y). Nous constatons dans un premier temps, l'existence de seuil de détection tant pour les espèces neutres  $F_{th-I} \sim 0.5$  J/cm<sup>2</sup> que pour les atomes ionisés  $F_{th-II} \sim 3$  J/cm<sup>2</sup>. L'intensité d'émission des neutres augmente lentement jusqu'à 1 J/cm<sup>2</sup>, puis s'élève brusquement pour atteindre une saturation à partir de 3 J/cm<sup>2</sup>. A partir de cette même fluence, le signal issu des ions s'accroît fortement. Afin de déterminer, la ou les cause(s) de cette évolution de l'intensité d'émission des transitions atomiques en fonction de la fluence, nous avons tout d'abord mesuré la température du Cuivre neutre en utilisant la méthode de Boltzmann avec les raies (m, n et p) à respectivement 448.04 nm, 458.697 nm et 465,112 nm. Ces raies sont peu intenses, mais l'énergie de leur niveau inférieur est suffisante pour éviter les phénomènes de perturbation de l'intensité par auto-absorption. Au-delà de 1.5 J/cm<sup>2</sup>, on trouve une température constante valant  $T_{Cu} = 4000 \pm 500$  K. En dessous de cette fluence, l'intensité des raies (m, n et p) n'est pas suffisante pour déterminer la température. La constance de la température du cuivre avec l'augmentation de la fluence indique que l'augmentation de l'intensité d'émission constatée ici doit être associée à un accroissement du nombre d'éléments émetteurs.

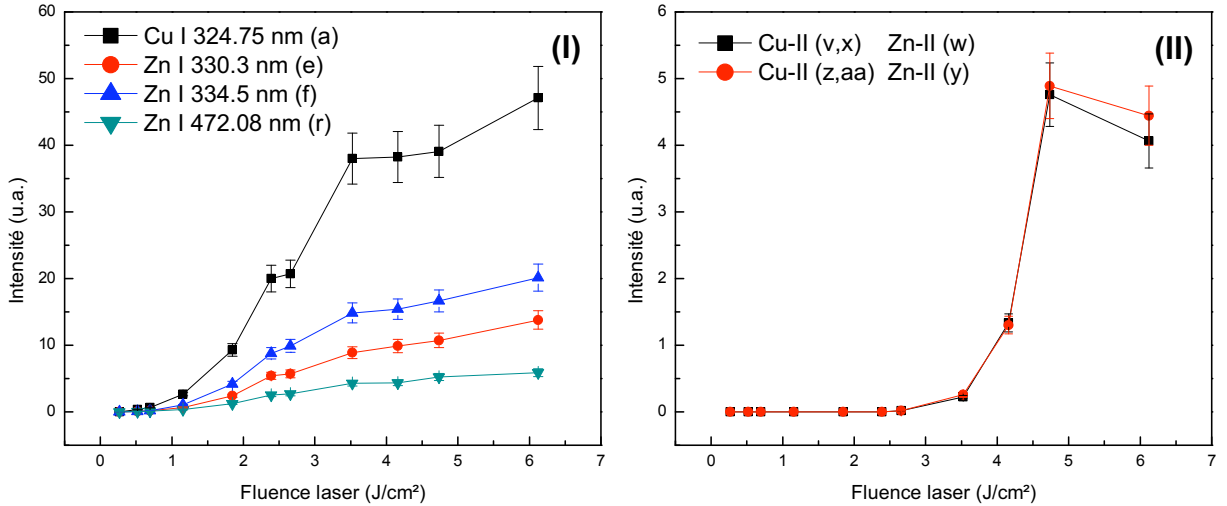


FIGURE 4.5 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (b) (c) et (r) ainsi que ioniques (v), (w), (x), (y), (z) et (aa) en fonction de la fluence.

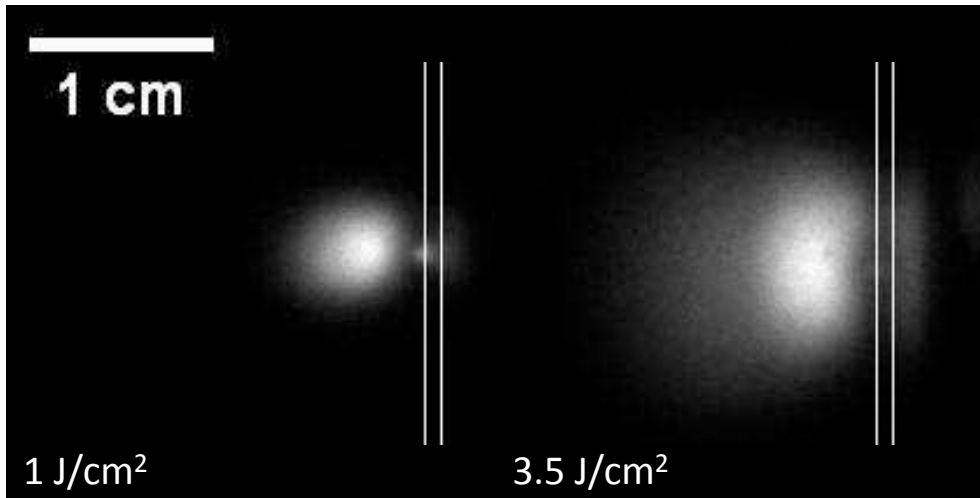


FIGURE 4.6 – Photographies du plasma dans le domaine visible en fonction de la fluence laser enregistrées 500 ns après l’irradiation pendant 100 ns.

Parallèlement, nous avons réalisé des photographies de l’émission optique du plasma d’ablation pour une fluence basse de  $1\text{J}/\text{cm}^2$  (50 impulsions par acquisition) et une fluence plus haute de  $3.5\text{J}/\text{cm}^2$  (10 tirs par acquisition). La figure 4.6 montre l’émission optique du plasma dans le domaine visible pour ces deux énergies, enregistrée 500 ns après l’impact de l’impulsion laser sur la cible avec un temps d’intégration de 100 ns. La surface irradiée est repérée par une ligne blanche. Les géométries d’expansion sont comparées à partir de ces images en extrayant les distributions de l’intensité en fonction de la distance à la surface (figure 4.7 partie I) et en fonction de l’angle avec la normale (figure 4.7 partie II) en prenant l’origine à la surface sur le spot d’irradiation.

L’expansion à faible fluence laser se fait de façon très directive et le front avant du plasma est bien défini, le plasma s’étant étendu jusqu’à environ 10 mm de la surface. Comme nous l’avons exposé au chapitre précédent, la distribution angulaire de l’intensité émise par le plasma peut être considérée comme proportionnelle à  $\cos^p\theta$  avec  $\theta$  l’angle par rapport à la normale à la surface de la cible. Dans le cas du plasma généré par les impulsions laser de fluence  $1\text{ J}/\text{cm}^2$ ,  $p$  vaut environ 8. Cette valeur peut être associée à une expansion de type « jet » pour laquelle le nombre de collisions n’est pas suffisant pour thermaliser le panache d’ablation [92].

A contrario, à plus haute fluence, l’expansion présente un caractère isotrope nettement plus marqué avec une distribution angulaire associée à  $p = 1.8$ . La thermalisation du plasma d’ablation est donc plus importante que dans le cas de basse fluence laser indiquant un nombre de collisions au sein du panache plus élevé. De plus, l’émission à l’avant du plasma forme un lob absent lors de l’irradiation à  $1\text{ J}/\text{cm}^2$ . Cette composante du panache s’étend de 10 à 20 mm et présente une distribution angulaire d’intensité plus étroite.

Les différences de géométrie observées sur l’émission du plasma en régime basse et haute fluence, indique que l’on passe d’un régime d’expansion en jet avec un nombre de collision réduit

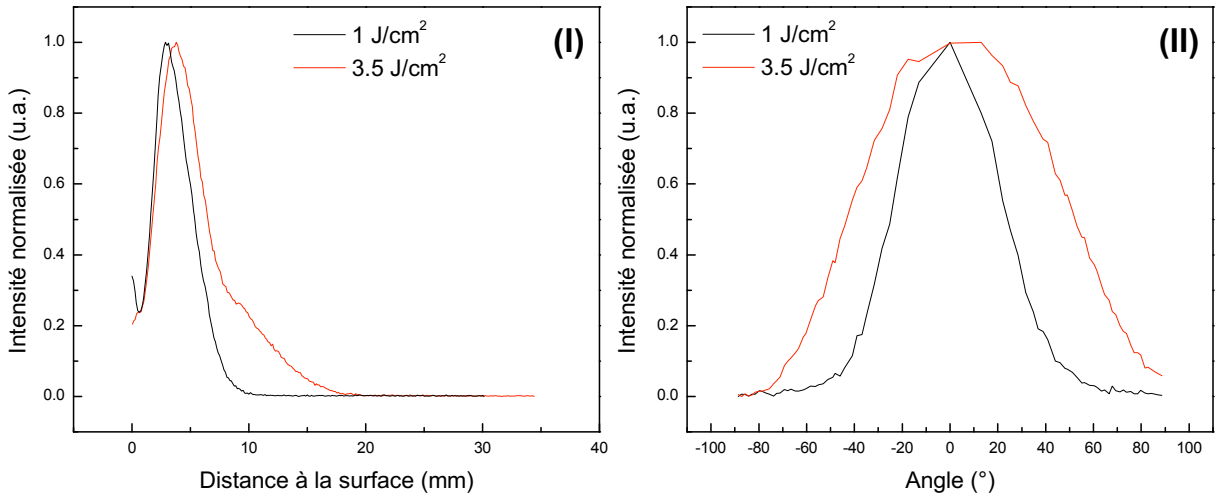


FIGURE 4.7 – (I) Distributions normales à la surface normalisées en fonction de la fluence laser. (II) Distributions angulaires normalisées en fonction de la fluence laser.

(1 J/cm<sup>2</sup>) à un régime d'expansion thermalisé (isotropie de l'écart quadratique moyen de la distribution des vitesses) via un nombre de collisions plus important (3.5 J/cm<sup>2</sup>). Ces observations associées à la constance de la température lors d'un accroissement de fluence confirment l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de l'intensité des raies neutres est principalement liée à une augmentation du nombre d'atomes neutres au sein du panache d'ablation.

La formation d'une composante rapide et directive à l'avant de la partie principale du panache d'ablation à haute fluence (constatée pour 3.5 J/cm<sup>2</sup>) indique une structuration spatiale du plasma d'ablation que nous allons tenter d'analyser maintenant.

### 4.2.3 Structuration du panache d'ablation

L'investigation spectroscopique de l'émission optique n'étant pas résolue spatialement, les mesures d'intensité des différentes raies correspondent à une moyenne sur l'ensemble du plasma. A contrario, les photographies directes fournissent des informations sur l'extension spatiale de la matière ablatée mais ne permettent pas de discriminer les espèces émettrices (pas de résolution spectrale). Néanmoins, les deux approches sont complémentaires. A haute fluence (supérieure à 3 J/cm<sup>2</sup>), on détecte le signal des ions (par spectroscopie) et on observe une émission à l'avant du plasma (par imagerie). On peut en conclure que les ions sont situés préférentiellement à l'avant du panache d'ablation.

Ce résultat est similaire à nos conclusions sur la structure du plasma d'ablation de l'aluminium présentées au chapitre précédent. Si nous faisons l'hypothèse que les simulations donnant la température et la densité du plasma d'aluminium (présentées notamment sur les figures 3.23 et 3.34) restent qualitativement valides dans le cas de l'ablation du laiton, nous pouvons ad-

mettre que le profil spatial de la température est constant au voisinage de la surface non ablatée sur une zone occupée majoritairement par des atomes neutres. Plus loin de la surface, le profil de température croît jusqu'à l'avant du plasma sur une zone présentant une proportion importante d'atomes ionisés. La température maximum atteinte à l'avant du plasma dépend alors de l'excitation du plasma.

Dans le cas d'un plasma d'ablation de laiton, un tel profil croissant de température entraîne des effets particuliers. En effet, le potentiel d'ionisation du zinc étant plus élevé que celui du cuivre, la zone occupée majoritairement par les ions de cuivre (Cu-II) devrait se former plus proche de la surface ablatée que celle occupée par les ions de zinc (Zn-II). De façon qualitative, si la fluence laser augmente, on peut dire que l'état d'excitation du plasma est plus important et que donc, la température maximale atteinte à l'avant du panache est plus élevée. Du point de vue de l'état d'ionisation du plasma, on peut alors envisager trois cas en fonction de la fluence laser comme illustré sur la figure 4.8 qui représente le nombre d'atomes de cuivre neutres et le nombre d'atomes de zinc neutres en fonction de la distance à la surface non ablatée :

- **Cas 1** : à très basse fluence laser (i.e. au voisinage du seuil d'ablation), la fraction atomisée de la matière reste principalement neutre et, si nous extrapolons nos résultats de simulations sur l'aluminium (figures 3.23 et 3.34), le profil de température est quasiment constant.
- **Cas 2** : lorsque la fluence laser augmente, la température atteinte à l'avant du plasma est suffisante pour que les atomes de cuivre soient intégralement ionisés, mais pas assez élevée pour ioniser totalement les atomes de zinc. On obtient alors trois zones distinctes pour le plasma qui sont matérialisées par des traits pointillés sur la figure 4.8. On retrouve, au voisinage de la surface non ablatée, une zone occupée majoritairement par des atomes de cuivre et de zinc neutre (Cu-I + Zn-I). Le profil de température est alors constant. Plus loin, la température augmente avec la distance à la surface et il se forme une zone qui contient du cuivre ionisé (Cu-I + Zn-I + Cu-II). Enfin, on obtient à l'avant du plasma une zone où le cuivre est totalement ionisé tandis que l'ionisation du zinc n'est que partielle (Zn-I + Zn-II + Cu-II).
- **Cas 3** : lorsque la température atteinte à l'avant du plasma est suffisante, les premières couches sont totalement ionisées tant pour le cuivre que pour le zinc et on obtient une quatrième zone occupée majoritairement par des atomes de cuivre et de zinc ionisés (Cu-II + Zn-II).

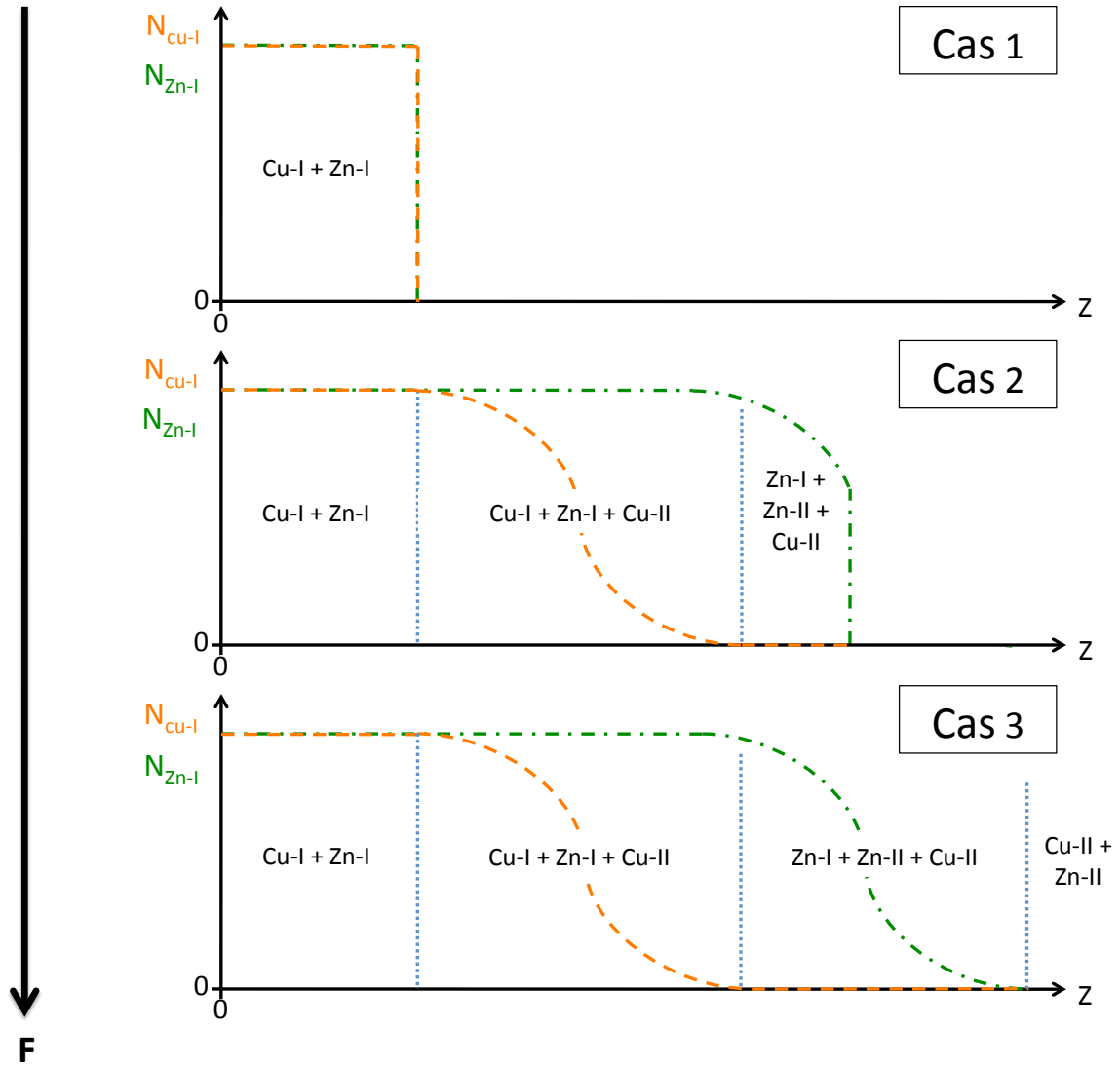


FIGURE 4.8 – Illustration schématique de l'impact de l'augmentation de la fluence laser sur le nombres d'atomes de cuivre  $N_{Cu-I}$  et de zinc  $N_{Zn-I}$  en fonction de la distance  $z$  à la surface non ablatée ( $z = 0$ ).

L'explication schématique que nous venons de présenter devrait être affinée en tenant compte des profils spatiaux de la densité électronique et donc de la densité atomique en plus du profil de température (comme nous l'avons fait pour l'aluminium à partir des simulations des paragraphes 3.4.1.5 et 3.5.2). Néanmoins nous supposons que l'image qualitative est pertinente et nous pouvons tenter de positionner nos observations dans ce cadre. Du fait de l'inhomogénéité du plasma, la température de Cu-I que nous avons mesurée par spectroscopie est une moyenne de la température des atomes de cuivres neutres de l'ensemble du plasma. Elle est trouvée constante pour les fluences laser supérieures à  $1 \text{ J/cm}^2$ . Cela est cohérent avec le schéma ci-dessus suggérant qu'en surface la température est suffisante pour avoir du cuivre totalement ionisé, la température moyenne des atomes de cuivre neutres Cu-I est alors découplée de la température à l'avant du plasma. Nous supposons donc que, au-delà de  $1 \text{ J/cm}^2$ , nos conditions expérimentales correspondent au minimum au Cas 2.

Reste à déterminer si les atomes de zinc neutres sont entièrement ionisés ou non à la surface (Cas 2 ou Cas 3). Dans cette optique, il est intéressant d'étudier les rapports d'intensité entre les raies émises par le zinc neutre et celles produites par le cuivre neutre. En effet, en utilisant la loi de Boltzmann 1.16 on peut obtenir une expression théorique pour le rapport d'émission entre deux transitions d'un niveau  $k$  vers un niveau  $i$  de zinc neutre et d'un niveau  $l$  vers un niveau  $m$  de cuivre neutre :

$$\frac{I_{Zn-I}}{I_{Cu-I}} = C \cdot \frac{N_{Zn-I}}{N_{Cu-I}} \frac{\frac{\exp(-E_k/kT_{Zn-I})}{B_{Zn-I}(T_{Zn-I})}}{\frac{\exp(-E_l/kT_{Cu-I})}{B_{Cu-I}(T_{Cu-I})}} \quad (4.1)$$

La constante  $C$  intègre les longueurs d'onde, les probabilités de transition et les multiplicités nécessaires au calcul. Nous prenons en compte une température moyenne des atomes de zinc  $T_{Zn-I}$  éventuellement différente de celle des atomes de cuivre  $T_{Cu-I}$  car les extensions des zones occupées par ces deux espèces peuvent être différentes. Nous avons constaté que la température des atomes de cuivre neutres ne varie pas sensiblement et nous en avons déduit que le cuivre était totalement ionisé pour les zones les plus chaudes du plasma. L'équation 4.1 nous permet donc de mettre en corrélation l'évolution du rapport d'intensité entre une raie de zinc neutre et une raie de cuivre neutre avec la variation du rapport des densités de population de ces deux espèces et de la température moyenne du Zn-I.

Afin d'éviter d'éventuels phénomènes d'auto-absorption pour les transitions de basse énergie, nous avons mesuré le rapport d'intensité des raies (e) à  $330.3 \text{ nm}$  et (f) à  $334.5 \text{ nm}$  de Zn-I avec la raie (d) à  $328.3 \text{ nm}$  de Cu-I. La figure 4.9 présente la valeur de ce rapport en fonction de la fluence laser. On peut constater que au-dessus de  $1 \text{ J/cm}^2$ , les rapports d'intensité de ces raies sont approximativement constants. Cela laisse supposer qu'au delà de cette fluence, ni le rapport des densités des atomes de cuivre et de zinc neutres, ni les températures associée à ces



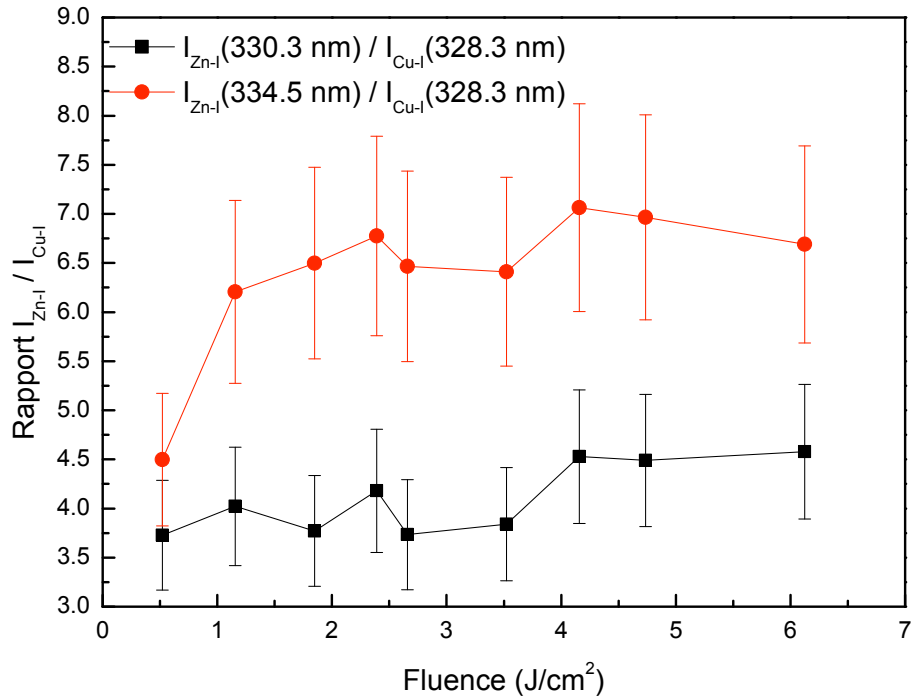


FIGURE 4.9 – Rapport d'intensité des raies (e) à 330.3 nm et (f) à 334.5 nm de Zn-I avec la raie (d) à 328.3 nm de Cu-I en fonction de la fluence.

derniers ne changent sensiblement. On peut en conclure que le zinc est totalement ionisé en surface et que les conditions expérimentales correspondent donc au Cas 3 de la figure 4.8. Il est possible qu'en dessous de cette fluence de 1 J/cm<sup>2</sup> la précision des mesures soit dégradée par le faible rapport signal sur bruit associé aux raies peu intenses comme la raie (d).

Nous avons donc établi que l'extension des zones occupées par les atomes de cuivre et de zinc neutres est différente. Ceci conduit à observer un excès d'atomes de zinc dont la valeur dépend des pentes des profils de température et de densité. La mesure du rapport d'intensité de raies de zinc et de cuivre neutres est donc susceptible de donner des informations sur ces pentes, c'est à dire sur les gradient de température et de densité au sein du plasma. En effet, si le rapport d'intensité  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  diminue et que les températures moyennes des atomes reste constante, on peut conclure que le rapport des densités  $N_{Zn-I}/N_{Cu-I}$  est lui aussi réduit. Cela signifie que l'excès des atomes de zinc est plus faible. La différence d'extension des zones occupées par les Cu-I et Zn-I est donc, elle aussi, plus faible. La réduction du rapport d'intensité est alors associée à l'augmentation des gradient de température et / ou de densité au sein du plasma. En inversant le raisonnement, on associera l'augmentation du rapport à une diminution des gradient de température et / ou de densité.

Pour conclure, les éléments que nous avons mis en avant ci-dessus nous permettent d'avancer que l'augmentation du signal des neutres avec la fluence laser s'explique par une augmentation de la quantité de matière ablatée sous forme gazeuse. La saturation de ce même signal et l'augmentation brusque de celui des ions à haute fluence traduisent l'augmentation de la température de la surface (jusqu'à obtenir l'ionisation complète des Cu-II et Zn-II) et d'un accroissement du volume associé aux atomes ionisés une fois. Nous avons de plus suggéré qu'en admettant l'inhomogénéité de la température au sein du plasma (comme les simulations de l'ablation de l'aluminium du chapitre précédent l'indique), on obtient une répartition distincte des atomes et ions du cuivre et du zinc en conséquence de leur potentiels d'ionisation différents. Nous allons maintenant étudier la réponse de l'émission optique du plasma d'ablation du laiton à une variation de la durée des impulsions laser et à leur structuration en double impulsion.

### 4.3 Réponse à des formes temporelles prédéfinies

Après avoir caractérisé les variations de l'intensité d'émission du plasma de CuZn en fonction de l'énergie incidente d'impulsions femtosecondes non mises en forme, nous allons étudier maintenant la réponse optique du plasma à des impulsions présentant des formes temporelles prédéfinies : des impulsions étirées de durée variables et des impulsions doubles séparées par un délai variable (cf. figure 3.6). Trois domaines énergétiques sont explorés : basse fluence de l'ordre du  $\text{J}/\text{cm}^2$ , moyenne fluence  $\sim 2.5 \text{ J}/\text{cm}^2$  et haute fluence  $\sim 5.3 \text{ J}/\text{cm}^2$ . L'émission optique du plasma est étudiée à travers les mêmes raies que lors du paragraphe précédent : transitions des atomes neutres (a, e, f et r) et transition ioniques (v à aa). En préambule, nous avons réalisé des photographies dans toutes les conditions d'irradiations étudiées dans la suite et nous avons constaté que seul un changement de la fluence provoque un changement de la géométrie de l'expansion du panache d'ablation (avec le comportement que nous avons décrit plus haut). Enfin, nous caractérisons l'évolution des intensités par le facteur multiplicatif  $M$  défini par l'équation 3.5 et obtenu en normalisant toutes les valeurs à l'intensité référence émise lorsque les impulsions ne sont pas mises en forme.

En régime basse fluence (environ  $1.3 \text{ J}/\text{cm}^2$ ), nous ne détectons aucune raie ionique. L'évolution des raies de cuivre neutre (a) et de zinc neutre (e, f et r) avec l'augmentation de la durée d'impulsion et du délai séparant les doubles impulsions est présentée sur la figure 4.10 (impulsions étirées partie I et doubles impulsions partie II). Nous constatons l'amplification monotone des signaux avec l'allongement des délais ou des durées. L'intensité de toutes les lignes étudiées est multipliée par le même facteur pour chaque point expérimental.

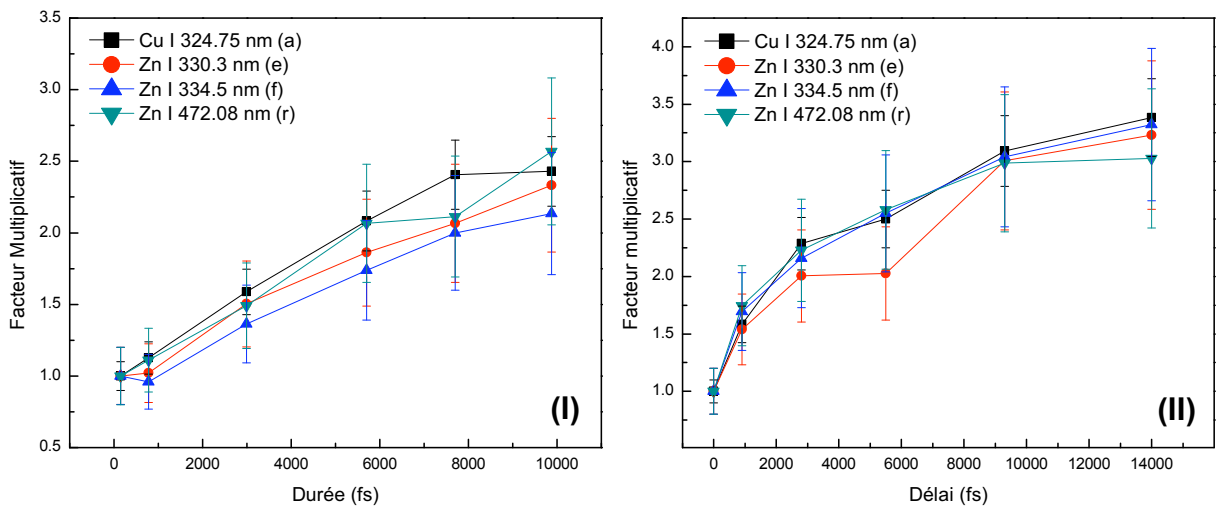


FIGURE 4.10 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable à  $1.4 \text{ J}/\text{cm}^2$  (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à  $1.2 \text{ J}/\text{cm}^2$  (partie II).

De plus, l'augmentation maximum est obtenue pour les impulsions les plus longues que nous pouvons produire ( $\tau \sim 10$  ps) et pour les doubles impulsions dont le délai de séparation est le plus grand possible ( $\Delta t \sim 14$  ps). L'allongement de la durée d'impulsion permet d'obtenir un facteur multiplicatif maximum d'environ 2.5 alors que ce facteur atteint 3 pour les doubles impulsions. L'intensité des raies servant à mesurer la température est trop réduite pour réaliser des mesures significatives, mais l'évolution de toutes les lignes présentant le même facteur multiplicatif, il est probable que la température ne change pas sensiblement quelle que soit la distribution temporelle employée.

A fluence moyenne ( $2.5 \text{ J/cm}^2$ ), seul le signal provenant des raies d'atomes neutres est détectable avec les impulsions femtosecondes non-mises en forme. Les facteurs d'évolution sont présentés sur la figure 4.11 en fonction de la durée des impulsions étirées (partie I) et du délai de séparation des doubles impulsions (partie II). L'intensité des différentes lignes neutres est de nouveau augmentée par rapport aux impulsions femtosecondes (SP), mais de façon moins importante que pour le régime basse fluence. En effet, l'amplification maximale pour les impulsions longues (LP) conduit à un facteur multiplicatif d'environ 1.2 pour toutes les lignes étudiées (toujours atteint pour la durée la plus grande  $\sim 10$  ps). La structuration en double impulsion permet d'atteindre un facteur multiplicatif de 1.8 pour la ligne (a) de Cu-I et de 1.5 pour les trois lignes de Zn-I (e, f et r). Les rapports  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  mesurés pour les lignes (e) et (f) de zinc et la ligne (d) de cuivre ne varient pas sensiblement avec l'allongement de la durée d'impulsion ou avec l'accroissement du délai de séparation entre les doubles impulsions. Concernant l'émission ionique, aucun signal n'est détecté en SP. La mise en forme temporelle permet de faire basculer l'intensité du signal au-dessus du seuil de détection dès une durée de 800 fs ou un délai de 900 fs. Ne pouvant pas référencer les raies par rapport à leur intensité respective en SP, nous présentons dans la figure 4.12 les intensités absolues des raies en fonction des durées d'impulsions (partie I) et des temps de séparation entre les doubles impulsions (partie II). Tandis que l'émission ionique augmente progressivement avec l'allongement de la durée d'impulsion jusqu'à atteindre un maximum pour des durées comprises entre 6 et 8 ps, l'augmentation de la séparation entre les doubles impulsions provoque une brusque augmentation du signal ionique dès 900 fs de délai, puis l'intensité reste approximativement constante pour les délais plus longs. Le maximum d'intensité obtenu en impulsion longue est environ deux fois plus important que celui obtenu avec les doubles impulsions. La température de Cu-I mesurée grâce aux lignes (m,n et p) ne varie pas sensiblement et l'on trouve une valeur voisine de 3500 K qui compte tenu des incertitudes associées à ces mesures est consistante avec la valeur de 4000 K constatée au paragraphe précédent quelle que soit la fluence laser des impulsions femtosecondes.

Dans le régime de haute fluence ( $\sim 5 \text{ J/cm}^2$ ), l'émission des atomes neutres comme celle des atomes ionisés une fois est détectée pour les impulsions femtosecondes non-mises en forme. L'évolution de l'intensité des lignes neutres de cuivre (a) et de zinc (e, f et r) est présentée sur la

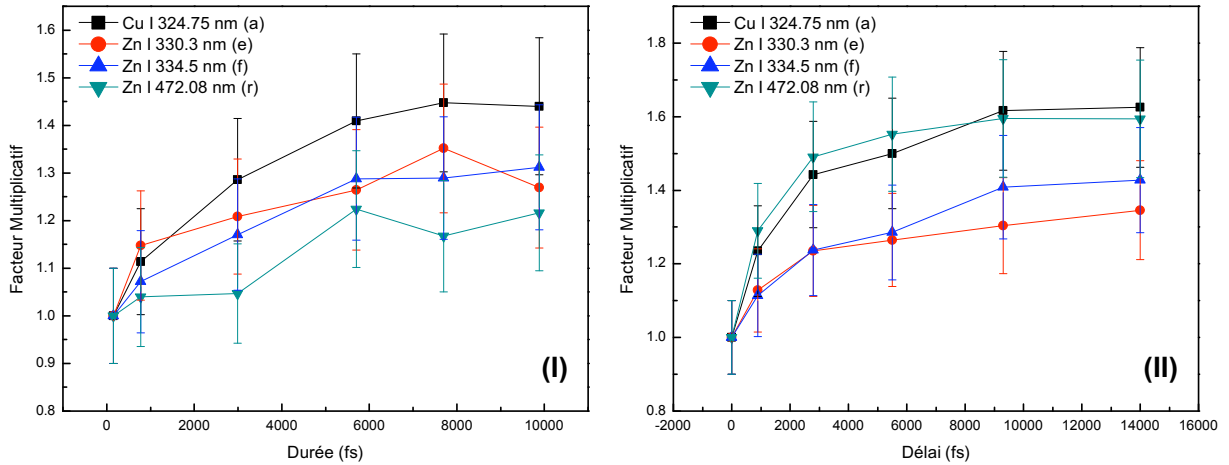


FIGURE 4.11 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable (partie II) à  $2.5 \text{ J/cm}^2$ .

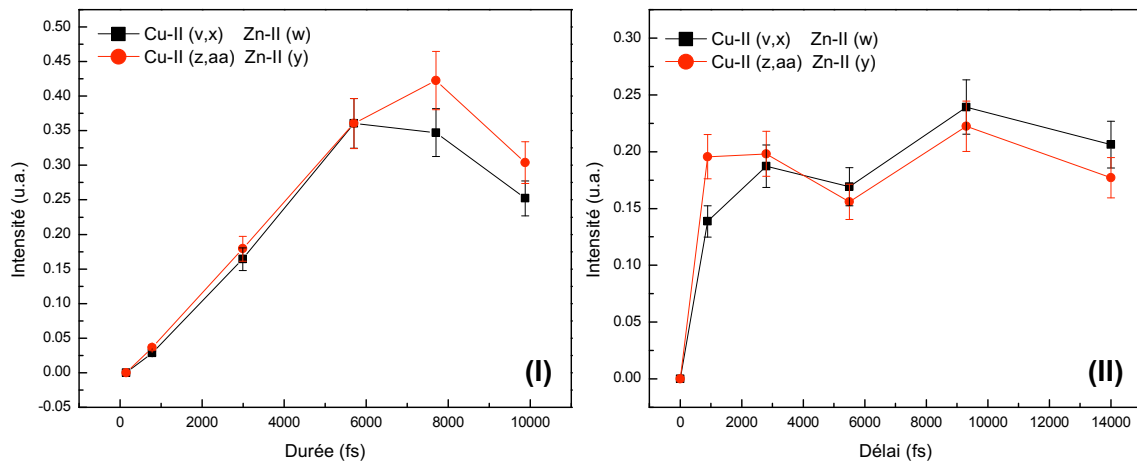


FIGURE 4.12 – Intensité pour les raies ioniques de cuivre (v), (x), (z) et (aa) ainsi que de Zinc (w) et (y) pour des impulsions étirées de durée variable (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable (partie II) à  $2.5 \text{ J/cm}^2$ .

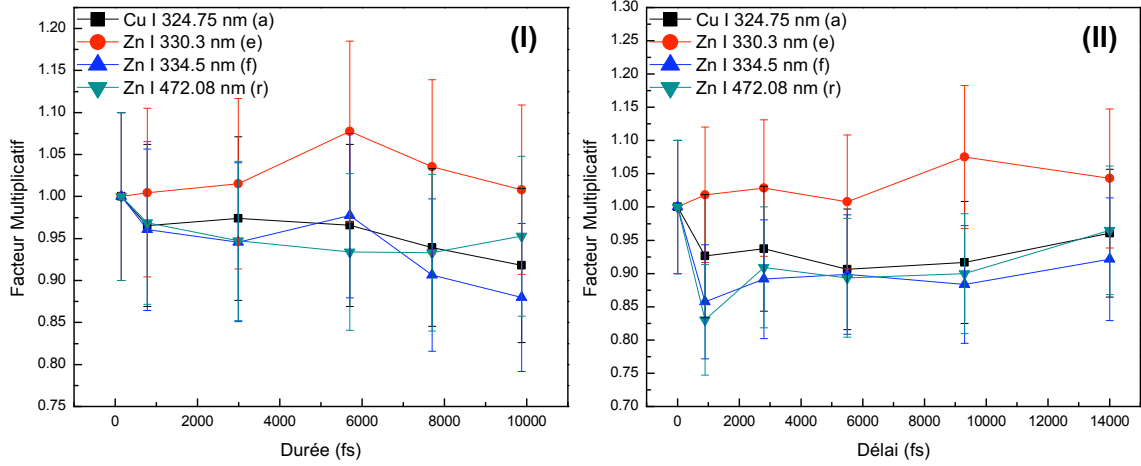


FIGURE 4.13 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable à  $5.4 \text{ J/cm}^2$  (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à  $5.3 \text{ J/cm}^2$  (partie II).

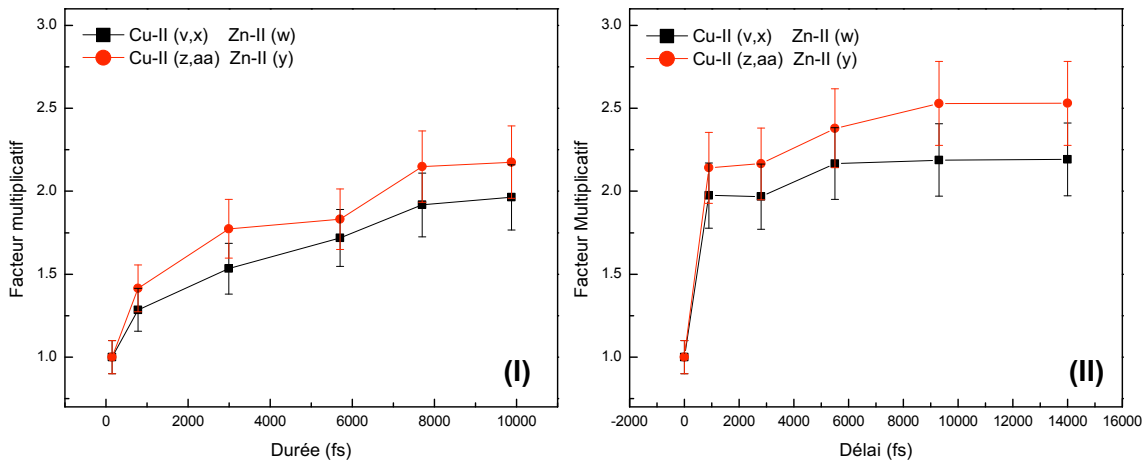


FIGURE 4.14 – Intensité pour les raies ioniques de cuivre (v), (x), (z) et (aa) ainsi que de Zinc (w) et (y) pour des impulsions étirées de durée variable à  $5.4 \text{ J/cm}^2$  (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à  $5.3 \text{ J/cm}^2$  (partie II).

figure 4.13 avec toujours l'allongement de la durée d'impulsion (partie I) et l'augmentation du temps de séparation entre les doubles impulsions (partie II). L'impact de la mise en forme sur l'émission des ions Cu-II et Zn-II est significatif (figure 4.14). Avec l'augmentation de la durée des impulsions, l'intensité ionique croît progressivement jusqu'à être multipliée au maximum par 2 pour les durées les plus longues. L'amplification des ions par l'utilisation d'une distribution énergétique en double impulsion suit une tendance similaire, engendrant un facteur multiplicatif compris entre 2.0 et 2.5 dès un délai de séparation de 1 ps. Le changement induit sur les lignes neutres est lui aussi très réduit.

Néanmoins l'étude des rapports d'intensités  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  mesurées pour les lignes (e) et (f) de zinc et la ligne (d) de cuivre révèle une différence de dynamique dans la réponse optique du plasma entre l'allongement de la durée du dépôt d'énergie et sa structuration en double impulsion. La figure 4.15 donne la valeur de ces rapports normalisée à la valeur prise avec les impulsions femtosecondes non-mises en forme. On constate que l'allongement de la durée d'impulsion jusqu'à 8 ps entraîne l'augmentation des rapports  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  d'environ 30 % tandis que la structuration en double impulsion conduit à une réduction de ces rapports qui atteint - 40 % pour un délai de 14 ps entre les impulsions. Tant pour l'allongement de la durée d'impulsion que pour la séparation du dépôt énergétique en double impulsion, la température de Cu-I mesurée avec les raies (m, n et f) ne varie pas sensiblement et vaut environ 4000 K en accord avec les températures du cuivre neutre reportées plus haut.

Pour conclure, nous avons montré dans ce paragraphe que la mise en forme temporelle des impulsions laser permettait d'obtenir des intensités d'émission optiques des raies étudiées

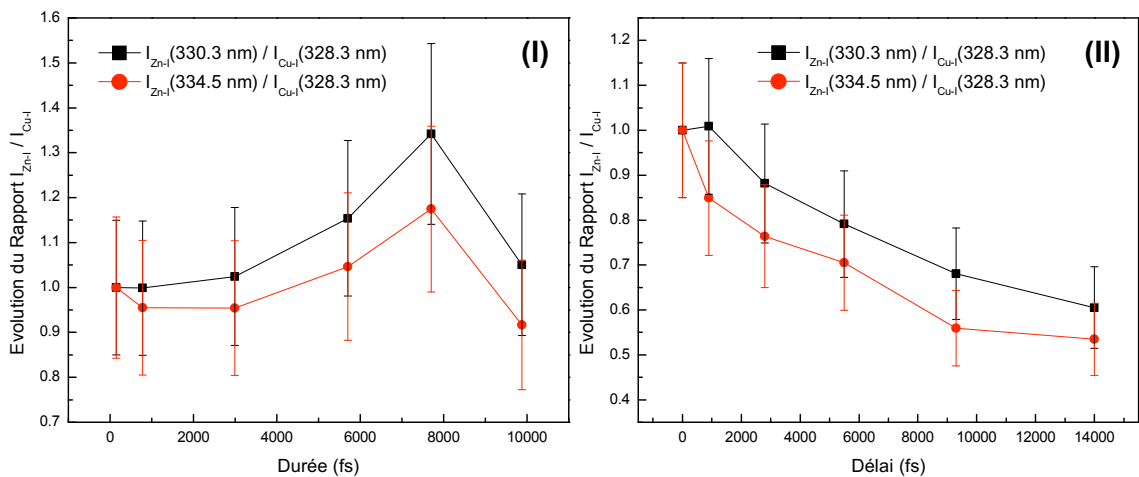


FIGURE 4.15 – Evolution des rapports d'intensité entre les raies de zinc neutre (e et f) et la raie de cuivre neutre (d) pour des impulsions étirées de durée variable à  $5.4 \text{ J/cm}^2$  (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à  $5.3 \text{ J/cm}^2$  (partie II). Les valeurs sont normalisées à la valeur prise avec les impulsions femtosecondes SP.

équivalentes à celles obtenues avec les impulsions femtosecondes mais pour des fluences laser moins importantes. En particulier, nous avons constaté qu'une double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps de  $1 \text{ J/cm}^2$  induit un signal d'émission des raies des atomes de cuivre et de zinc neutre étudiées ici équivalent à celui généré par une impulsion femtoseconde de  $2 \text{ J/cm}^2$ . De même, le signal des raies ioniques induit par une impulsion longue de durée 10 ps de  $2.5 \text{ J/cm}^2$  équivaut à celui associé à une impulsion femtoseconde de  $3.5 \text{ J/cm}^2$ . Enfin, ce même signal d'émission ionique est deux fois plus important avec une impulsion longue de 10 ps à  $5 \text{ J/cm}^2$  qu'avec une impulsion femtoseconde de même énergie. Les fluences laser testées dans cette étude ne permettent pas de retrouver avec une impulsion femtoseconde un signal d'intensité d'émission ionique comparable à celui obtenu avec l'impulsion longue de 10 ps à  $5 \text{ J/cm}^2$ .

Les observations décrites ci-dessus permettent également de tirer plusieurs conclusions sur les mécanismes impliqués dans la réponse de l'émission optique du plasma d'ablation à une mise en forme temporelle du dépôt énergétique en impulsion étirée jusqu'à des durées de l'ordre de 10 ps et en doubles impulsions avec un temps de séparation atteignant 14 ps. Tout d'abord, à fluence réduite voisine de  $1 \text{ J/cm}^2$  la mise en forme entraîne l'augmentation de la quantité de gaz neutre produite par l'ablation. De façon générale, l'étalement de la durée du dépôt énergétique favorise la diffusion thermique au sein du matériau irradié, ce qui permet le chauffage d'un plus grand volume de matière. L'explosion de phase est le mécanisme dominant l'ablation aux faibles fluences et de ce point de vue, la distribution en double impulsion (chacune de durée de quelques centaines de femtosecondes) maintient une compression (pendant les premières picosecondes de l'interaction) plus importante que celle en impulsion longue. Ceci augmente l'efficacité de l'explosion de phase et de la génération de gaz à l'état neutre.

Lorsque la fluence est plus importante ( $2.5 \text{ J/cm}^2$ ), l'augmentation plus faible qu'en basse fluence du signal d'émission des atomes neutres indique que l'on approche de la saturation des mécanismes de production de gaz neutre. Néanmoins, le caractère ultra-bref des doubles impulsions favorise toujours l'explosion de phase conduisant à une production d'espèces neutres accrue. L'amplification du signal ionique dénote principalement un accroissement du volume dont les conditions de température et de densité sont adaptées à la production des ions Cu-II et Zn-II. Nous avons en effet établi au paragraphe précédent que dans nos conditions de fluence, la température de la surface est suffisante pour produire des ions (même si leur nombre est insuffisant pour autoriser la détection des lignes d'émission associées). De plus, on peut utiliser ici les résultats concernant la structuration spatiale du plasma présentés au paragraphe 4.2.3. L'évolution comparée des raies de Cu-I et Zn-I indique que dans ce régime énergétique, la mise en forme temporelle n'entraîne pas de changement sensible des gradients de température et de densité au sein du plasma (constance des rapports  $N_{Zn-I}/N_{Cu-I}$  avérée par l'absence de variation des  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  et de la température). Nous supposons donc que la mise en forme temporelle des impulsions femtosecondes provoque une meilleure absorption de l'énergie incidente. Cela conduit le panache d'ablation à des températures plus importantes tout en



conservant des profils de température et de densité similaires à ceux induits par une impulsion femtoseconde. Ceci permet une production accrue d'atomes ionisés une fois dont nous détectons l'émission, ainsi que probablement d'espèces plus fortement ionisées dont l'émission n'est pas étudiée. L'amélioration de l'absorption s'explique d'une part par l'étalement temporel du dépôt énergétique qui autorise une diffusion de la chaleur plus efficace. D'autre part, on peut supposer que le début du dépôt énergétique (la première impulsion) induit une situation favorable, en termes de densité et de température, à l'absorption de l'énergie restante.

Enfin, pour la fluence maximum que nous avons étudiée ( $\sim 5 \text{ J/cm}^2$ ) l'émission des neutres est totalement saturée et celle des ions augmente faiblement. Néanmoins, la forte réduction des rapports  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  avec les doubles impulsions indique une diminution de  $N_{Zn-I}/N_{Cu-I}$ . Ce rapport est associé aux extensions respectives des zones du plasma occupées par les atomes de cuivre et de zinc neutres. Comme nous l'avons exposé au paragraphe 4.2.3, la différence de ces extensions est reliée aux gradients de température et de densité au sein du plasma. On peut alors supposer que les doubles impulsions conduisent à un profil de température abrupt avec une température élevée à l'avant du plasma. On obtient donc un plasma composé d'atomes fortement ionisés (supérieurs à Cu-II et Zn-II) en quantité significative. De même, la température à l'avant du panache d'ablation est augmentée par l'allongement de la durée des impulsions mais dans une moindre mesure (plus apte à produire des atomes ionisés une fois). Les distributions temporellement étirées autorisent ainsi un contrôle significatif sur la quantité de Cu-II et Zn-II produite. Quoiqu'il en soit, les résultats de ce paragraphe indiquent que les domaines de faible et moyenne fluence présentent une sensibilité importante à la mise en forme temporelle. Dans la suite, nous réaliserons donc des optimisations par algorithme génétique dans ces gammes énergétiques.

## 4.4 Optimisations par algorithme génétique

Dans ce paragraphe, nous allons présenter trois optimisations de la mise en forme temporelle des impulsions laser basées sur l'algorithme génétique décrit au chapitre 2 avec l'émission optique du plasma en tant que feedback. Le premier objectif sera de modifier le rapport des intensités d'émission des atomes de cuivre et de zinc afin de tenter d'induire une ablation sélective de l'un ou l'autre de ces éléments. La seconde optimisation visera à augmenter l'intensité de l'émission du plasma dans un régime basse fluence laser, puis nous présenterons l'optimisation de l'intensité du signal ionique à plus forte fluence laser.

### 4.4.1 Optimisation du rapport des intensités d'émission du cuivre et du zinc

L'objectif de l'optimisation présentée dans ce paragraphe est de modifier le rapport de l'intensité d'émission optique d'une raie de cuivre neutre et d'une raie de zinc neutre afin d'induire une ablation sélective de l'un ou l'autre des éléments. Cette problématique présente des implications importantes au niveau d'applications comme l'analyse chimique par spectroscopie de l'émission optique du plasma ou l'usinage par ablation laser mais aussi à un niveau plus fondamental concernant la compréhension des mécanismes d'ablations des matériaux métalliques composés.

Pour réaliser cette optimisation, nous avons utilisé des impulsions de  $4.2 \text{ J/cm}^2$ . Les raies de Cu-I à  $328.272 \text{ nm}$  (d) et de Zn-I à  $330.3 \text{ nm}$  (e), présentées sur la figure 4.16, sont utilisées comme référence pour la boucle de rétroaction de l'algorithme évolutionnaire. Les acquisitions

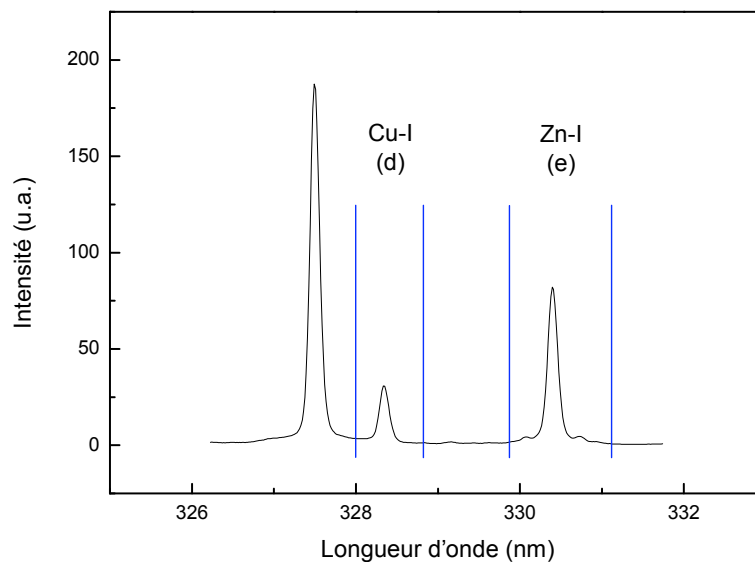


FIGURE 4.16 – Raies spectroscopiques de cuivre neutre à  $328.272 \text{ nm}$  (d) et de zinc neutre à  $330.3 \text{ nm}$  (e).

spectroscopiques de l'émission du plasma sont réalisées avec le réseau de diffraction haute résolution. Les paramètres temporels des acquisitions sont les mêmes que ceux utilisés précédemment (délai après l'impulsion laser  $t_{acq} = 100$  ns et durée de l'acquisition  $\delta t = 300$  ns). Le fitness est défini comme :

$$f = \left( \frac{I_{Cu-I}}{I_{Zn-I}} \right)^2 \quad (4.2)$$

avec  $I_{Cu-I}$  et  $I_{Zn-I}$  les intensités associées aux raies de cuivre neutre à 328.272 nm (d) et de zinc neutre à 330.3 nm (e).

La convergence de l'algorithme est lente indiquant une optimisation peu efficace. On parvient néanmoins à obtenir la forme temporelle optimisée présentée dans la figure 4.17 (partie I). Elle est formée d'une série de pics femtosecondes s'étendant sur environ 11 ps. L'évolution de l'intensité d'émission des raies utilisées pour l'optimisation est représentée sur la figure 4.17 (partie II). On constate que l'intensité de la raie de cuivre neutre (d) est divisée par 1.37 tandis que celle de la raie de zinc neutre est divisée par 1.55. Ceci correspond à une augmentation du rapport  $I_{Cu-I}/I_{Zn-I}$ . Nous constatons, de plus, que l'impulsion optimisée conduit à l'augmentation de l'intensité de raies de cuivre et de zinc ionisés (dont les caractéristiques spectroscopiques ne sont pas connues [119]). Nous pensons donc que la variation du rapport  $I_{Cu-I}/I_{Zn-I}$  n'est pas provoquée par une ablation préférentielle du cuivre, mais plutôt par une modification des gradients de température et de densité au sein du plasma comme nous l'avons observé dans le cas de l'irradiation par une double impulsion (paragraphe 4.3).

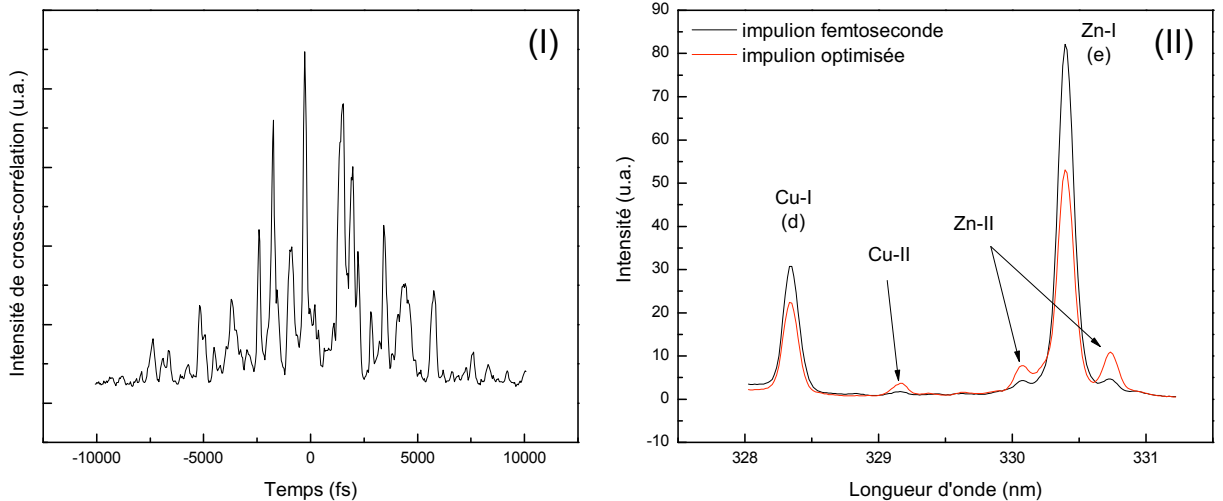


FIGURE 4.17 – (I) Forme temporelle de l'impulsion laser optimisée. (II) Intensité des raies spectroscopiques utilisées pour l'optimisation induites par les impulsion femtoseconde et optimisée.

Quoi qu'il en soit, la variation du rapport  $I_{Cu-I}/I_{Zn-I}$  est trop faible pour être réellement significative. Nous avons appliqué la même procédure d'optimisation avec un fitness inversé pour augmenter l'intensité émise par le zinc neutre devant celle émise par le cuivre neutre et nous avons obtenu le même type de résultat. Nous avons alors élargi nos investigations en employant de nouvelles raies d'émission pour l'optimisation (triplet à 334.754 nm et raie à 468.08 nm pour le zinc neutre et raie à 324.754 nm pour le cuivre neutre) et en modifiant l'énergie des impulsions (1.2 et 2.7 J/cm<sup>2</sup>), mais nous avons toujours obtenu le même type de résultat.

Nous supposons donc qu'en réponse à une irradiation laser, dans la gamme énergétique étudiée ici (de 1 à 5 J/cm<sup>2</sup>) et quelle soit la forme temporelle des impulsions laser dans le domaine associé aux capacités du modulateur de lumière (de l'impulsion femtoseconde jusqu'à une distribution arbitraire de durée 14 ps), le laiton ne se comporte pas comme le simple mélange de deux métaux (cuivre et zinc) dont on pourrait engendrer l'ablation sélective, mais comme un nouveau métal sous forme de solution solide. Néanmoins, les modifications de l'état d'excitation du plasma d'ablation, engendrées par la mise en forme temporelle des impulsions laser, laissent espérer des résultats intéressants lors de l'ablation de matériaux composés dont l'un des éléments est volatile (oxydes, nitrures ...).

Nous allons maintenant explorer les possibilités de contrôle de l'excitation du plasma d'ablation dans différentes conditions énergétiques.

#### 4.4.2 Optimisation du signal des espèces neutres à basse énergie

Cette seconde optimisation a pour objectif d'augmenter l'intensité lumineuse émise par les transitions atomiques des atomes du plasma d'ablation induit par des impulsions de basse fluence laser  $F = 1.2$  J/cm<sup>2</sup>. L'augmentation du signal optique émis par le plasma d'ablation est un enjeu important pour l'analyse chimique des matériaux par spectroscopie de l'émission optique de la matière ablatée. Une meilleure canalisation de l'énergie des impulsions laser vers la phase gazeuse permet d'une part d'améliorer la détection du signal et d'autre part de limiter la quantité d'énergie dissipée par d'autres canaux risquant d'accroître l'endommagement du matériau irradié.

Dans la gamme des basses fluences laser, nous avons vu que l'émission ionique n'est pas détectée. Le feedback guidant l'optimisation est fourni par l'émission des atomes de cuivre et de zinc neutres à travers les raies (a à f) en enregistrant le signal compris dans la fenêtre spectrale d'environ 66 nm de large centrée à 330 nm (figure 4.18 partie I). Afin d'augmenter la sensibilité de l'optimisation aux changements de l'intensité, le fitness est choisi comme le carré de la somme de l'intensité dans la fenêtre spectrale sélectionnée. Nous rappelons que chaque acquisition comporte 45 impulsions et est moyennée 5 fois. L'algorithme converge et permet d'obtenir une forme temporelle optimisée composée d'une série de pics femtosecondes s'étendant sur 14 ps. L'aspect discret de la distribution optimisée semblant dominant, nous

avons défini une distribution temporelle en double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps dont nous comparons les effets sur l'émission du plasma à ceux des impulsions femtosecondes SP et de la forme optimisée OP1. Les profils temporels de la forme optimisée (OP1) et de la double impulsion de délai 14 ps (DP 14 ps) sont enregistrés par le dispositif de cross-corrélation et sont reportés sur la figure 4.18 (II). On peut constater que la double impulsion n'est pas symétrique. Ceci est dû aux limitations du modulateur spatial de lumière. Le délai de 14 ps de la double impulsion correspond à la limite du domaine temporel accessible.

L'émission dans la zone spectrale étudiée en fonction des différentes formes temporelles est présentée dans la figure 4.19 (I). L'augmentation de l'intensité dans cette fenêtre est intégralement associée à l'accroissement de l'intensité d'émission des transitions atomiques de cuivre et de zinc neutres (raies a à f). L'emploi de la forme temporelle optimisée OP1 permet de multiplier le signal émis dans la zone spectrale étudiée par environ 2.49. La distribution en double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps (DP 14 ps) engendre une amplification très proche avec un facteur multiplicatif de 2.54.

L'optimisation temporelle du dépôt de l'énergie laser afin d'augmenter l'intensité d'émission des espèces neutres du plasma dans un régime de faible fluence laser conduit à une forme temporelle proche d'une distribution en double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps. Conformément aux résultats du paragraphe précédent, nous constatons l'importance du caractère discret (série de pics ultra-brefs) du couplage énergétique suggérant une forte implication du mécanisme d'explosion de phase pour ce domaine énergétique. En effet, pour cette gamme de fluence laser, l'éjection de matière est dominée par la production d'une mixture de gaz et de liquide dans des proportions qui dépendent du taux de nucléation homogène (équation 1.7). L'accroissement de la quantité de gaz produite dépend donc d'une part de la quantité de ma-

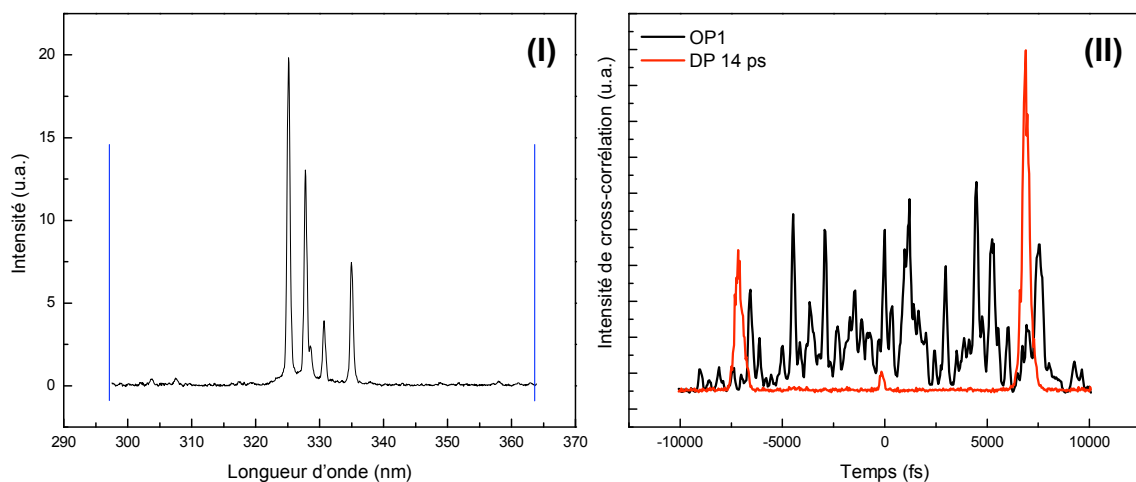


FIGURE 4.18 – (I) Fenêtre spectral utilisée pour l'optimisation. (II) Forme temporelle optimisée OP1 et double impulsion avec un délai de 14 ps.

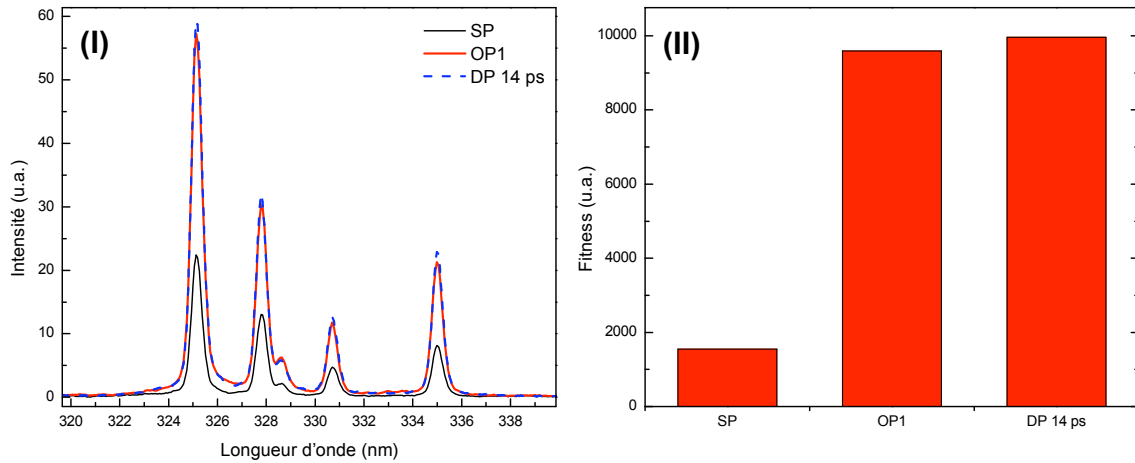


FIGURE 4.19 – (I) Spectres dans la fenêtre d’optimisation induits par l’impulsion femtoseconde SP, l’impulsion optimisée OP1 et la double impulsion avec un délai de 14 ps. (II) Comparaison des valeurs des fitness pour ces trois distributions temporelles.

tière impliquée qui croît avec le volume chauffé et d’autre part de l’état de métastabilité atteint par le liquide. Le premier élément est favorisé par l’étalement temporel du dépôt d’énergie qui autorise une meilleure diffusion thermique, tandis que le caractère discret et ultra-bref des pics laser successifs augmente le second en maintenant la compression du matériau dans les premiers instants de l’interaction, phénomène propre au régime femtoseconde. La relaxation de cet état chaud et pressurisé propulse le matériau au-delà de la limite de coexistence du liquide et du gaz sous forme liquide homogène déclenchant la nucléation homogène et l’explosion de phase. On comprend donc que l’optimisation de l’intensité d’émission des neutres dans ce domaine énergétique passe par une augmentation de la quantité de gaz produite au cours de l’ablation. La structure temporelle du dépôt énergétique la plus favorable est alors une séquence de pics ultra-brefs.

Nous rappelons que les formes temporelles de l’impulsion optimisée et de la double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps correspondent à la limite haute du domaine temporel accessible à notre dispositif de mise en forme. Il a été reporté dans la littérature des facteurs d’amplification de l’intensité d’émission optique du plasma plus importants que ceux observés ici en utilisant des doubles impulsions avec des délais plus longs [155].

Nous allons maintenant explorer les possibilités de maîtrise du panache d’ablation à plus haute fluence laser.

### 4.4.3 Optimisation du signal des espèces ionisées à forte énergie

Nous présentons dans ce paragraphe l'optimisation du signal des espèces ionisées du plasma par la mise en forme temporelle d'impulsions laser de fluence plus élevée que dans le paragraphe précédent. Bien que l'intérêt pour l'analyse chimique des matériaux par LIBS déjà citée ci-dessus soit toujours présent, ces conditions de plus haute fluence laser nous permettent d'élargir les implications potentielles de nos résultats aux techniques de dépôt de couches minces par ablation laser (PLD). Dans ce cadre, la maîtrise éventuelle de l'état d'excitation du plasma laisse espérer une possible influence sur la réactivité des panaches d'ablation, paramètre important en particulier pour la réalisation de films minces de matières composés sous atmosphère résiduelle (oxydes, nitrures ...).

Nous avons vu que, lorsque l'apport énergétique est plus important (impulsions de fluence laser supérieure à  $3 \text{ J/cm}^2$ ), l'émission optique du plasma est partagée entre les rayonnements provenant des espèces neutres et des espèces ionisées. Nous fixons donc la fluence laser des impulsions à  $4.2 \text{ J/cm}^2$  afin de pouvoir considérer les effets de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur l'évolution des intensités d'émission des atomes ionisés une fois. Il est alors possible de comparer leur comportement à celui des transitions d'atomes neutres. Nous avons tenté d'amplifier l'intensité d'émission d'un groupe de raies comprises entre 490 et 496 nm associées aux transitions de Cu-II (u, v, x, z, aa, ab et ac) et de Zn-II (w et y) en utilisant la boucle adaptative basée sur l'algorithme génétique (en utilisant toujours 45 impulsions par acquisitions avec un moyennage sur 5 mesures). Pour cela, nous avons défini deux contraintes pour guider la sélection des différentes distributions temporelles (feedback). La première s'appuie uniquement sur l'acquisition du signal ionique des raies citées ci-dessus, et le fitness  $f_1$  est défini comme le carré de la somme de l'intensité collectée entre 490 et 496 nm (en rouge sur la figure 4.20 partie I) :

$$f_1 = \left( \sum_{ions} I \right)^2 \quad (4.3)$$

Nous utilisons donc un feedback constitué par l'intensité absolue des raies à amplifier.

Dans un second temps, nous avons tenté d'atteindre le même objectif (amplification du signal ionique) en prenant en compte l'émission de la raie de zinc neutre à 481.05 nm (s) comme un facteur réduisant le fitness (en bleu sur la figure 4.20 partie I). L'optimisation est alors contrainte par l'évolution comparée des raies ioniques et de la raie neutre en prenant le fitness :

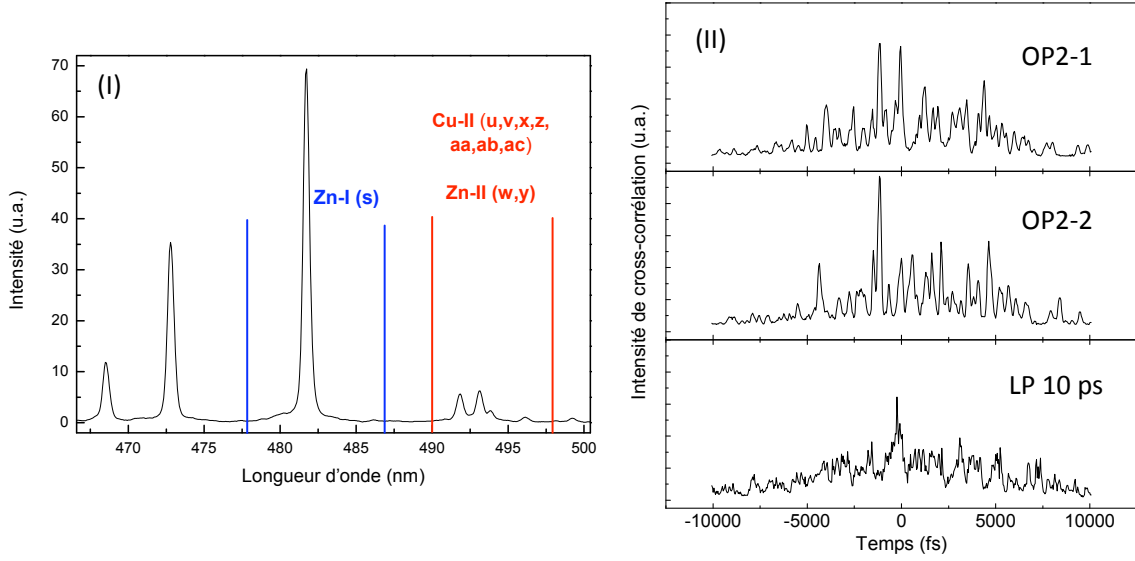


FIGURE 4.20 – (I) Raies spectrales optimisées. (II) Formes temporelles optimisées OP2-1, OP2-2 et impulsion étirée de durée 10 ps (LP 10 ps).

$$f_2 = \frac{\left( \sum_{ions} I \right)^2}{\left( \sum_{neutre} I \right)^2} \quad (4.4)$$

L'optimisation basée sur l'intensité absolue des ions (fitness  $f_1$  équation 4.3) conduit à la forme optimisée OP2-1 alors que celle basée sur l'intensité d'émission des ions relative à l'intensité d'émission de la raie neutre (fitness  $f_2$  équation 4.4) permet de définir la distribution temporelle OP2-2 reportée sur la figure 4.20 partie II. Dans les deux configurations, la meilleure mise en forme fournie par l'algorithme est une distribution fortement étalée temporellement (de l'ordre de 15 ps) présentant de nombreux pics femtosecondes très rapprochés les uns des autres. Le caractère étiré des ces distributions semble dominant. Nous avons en effet vu plus haut (paragraphe 4.3) que, dans cette gamme énergétique, les distributions étirées sont plus efficaces que les doubles impulsions pour amplifier l'émission des ions. Nous avons donc comparé les effets générés sur l'émission optique du panache d'ablation par les distributions optimisées OP2-1 et OP2-2 avec ceux induits par une impulsion étirée de durée d'environ 10 ps (LP 10 ps dont la trace de cross-corrélation est donnée sur la figure 4.20 partie II). Nous constatons qu'au niveau de la distribution temporelle de l'énergie, les mises en formes temporelles OP2-1, OP2-2 et LP 10 ps sont semblables.



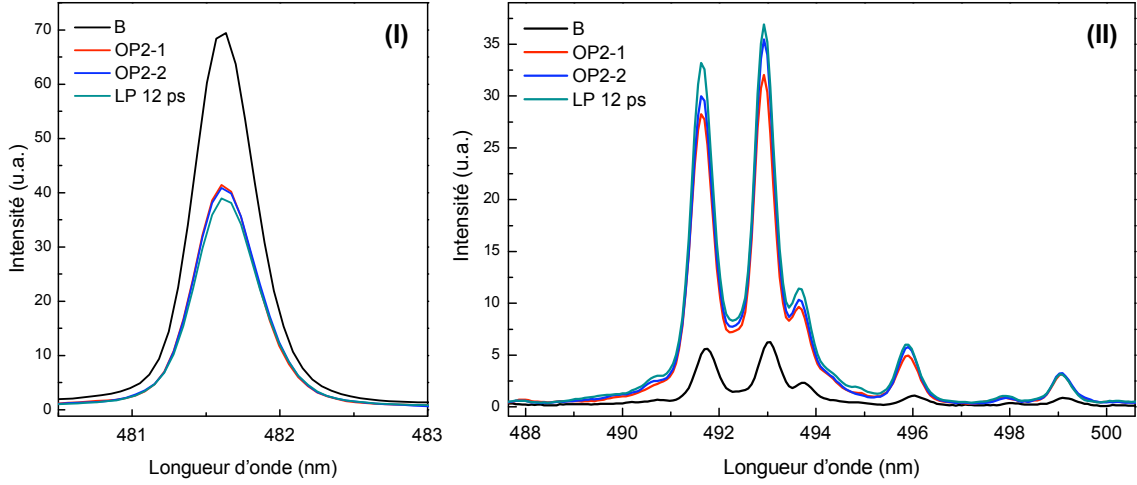


FIGURE 4.21 – Intensité des raies neutre (partie I) et ioniques (partie II) avec l’impulsion femtoseconde SP, les impulsions optimisées OP2-1 et OP2-2, et l’impulsion étirée de durée 10 ps.

Les spectres d’émission induits par les impulsions femtosecondes (SP) ainsi que par les deux formes temporelles optimisées (OP2-1 et OP2-2) et l’impulsion étirée de durée 10 ps (LP 10 ps) sont présentés sur la figure 4.21 avec la raie de Zn-I (s) dans la partie I et les raies de Cu-II et Zn-II dans la partie II. Encore une fois, du point de vue du comportement de l’intensité des raies d’émission, les trois formes temporelles issues de l’optimisation (OP2-1, OP2-2 et LP 10 ps) sont similaires. Avec ces trois configurations temporelles du dépôt de l’énergie laser incidente, le signal de la raie de zinc neutre est réduit par rapport à celui induit par les impulsions femtosecondes SP tandis que les signaux provenant des espèces ionisées une fois sont fortement augmentés. En reprenant le facteur multiplicatif pour caractériser l’évolution des intensités d’émission par rapport à la situation induite par les impulsions femtosecondes, on trouve pour l’émission des ions :  $M_{OP2-1}^{II} = 4.7 \pm 0.5$ ,  $M_{OP2-2}^{II} = 5.0 \pm 0.5$  et  $M_{LP10ps}^{II} = 5.5 \pm 0.6$  et pour la raie (s) de Zn-I :  $M_{OP2-1}^I = 0.63 \pm 0.07$ ,  $M_{OP2-2}^I = 0.64 \pm 0.07$  et  $M_{LP10ps}^I = 0.63 \pm 0.07$ . La similarité des ces trois formes temporelles est confirmée par la comparaison des modifications qu’elles induisent sur le spectre d’émission du plasma, mais certaines différences apparaissent.

Tout d’abord, OP2-2 semble permettre une meilleure amplification des ions que OP2-1. Nous supposons que ce résultat est dû à la robustesse accrue de la procédure d’optimisation lorsque le fitness est défini à partir du rapport d’intensité de plusieurs raies. Ce dernier est donc particulièrement adapté à des situations où la globalité du signal optimisé est susceptible de fluctuer. Deuxièmement, on constate que la forme étirée de durée 10 ps (LP 10 ps) est mieux adaptée à la contrainte de l’optimisation que les deux formes OP2-1 et OP-2 tant du point de vue de la réduction du signal émis par les neutres que de l’amplification de l’émission des atomes ionisés une fois. Ceci provient d’une limitation de l’espace de recherche accessible à l’algorithme. En effet, pour limiter la durée de l’optimisation les 640 pixels du modulateur de phase sont

groupés par 3. A contrario, lorsque nous employons des formes temporelles dont la phase est définie analytiquement (comme c'est le cas pour les impulsions étirées ou les doubles impulsions pré-définies), chaque pixel du modulateur est utilisé séparément pour la mise en forme. Ceci implique, en particulier, que l'algorithme génétique ne dispose pas de la résolution spectrale nécessaire pour reproduire des formes telles que LP 10 ps et permet de comprendre la légère différence d'adaptation entre OP2-1 (-2) et la forme allongée pré-définie LP 10 ps. On conclut donc que la meilleure forme que nous pouvons produire pour amplifier le signal d'émissions des ions d'un plasma généré par des impulsions de  $4.2 \text{ J/cm}^2$  est la distribution temporelle la plus étirée que nous pouvons atteindre LP 10 ps.

Les températures mesurées pour chacune des formes temporelles restent voisines de 4000 K. On ne peut donc pas expliquer les différences observées sur le spectre d'émission en fonction des différentes distributions temporelles par un simple changement de température de l'ensemble du plasma ou par une réduction de la température des neutres. Comme nous l'avons établi au paragraphe précédent, l'utilisation d'impulsions étirées modifie la fraction de gaz et de liquide composant la matière ablatée et conduit à une augmentation de la température de la surface. Nous avons supposé que l'explosion de phase était moins efficace avec des impulsions longues (réduction de l'émission des neutres par réduction du nombre de neutres), plus d'énergie étant canalisée dans le gaz. La surface du plasma est donc plus chaude et l'émission des atomes ionisés est favorisée. En effet, l'augmentation de température contribue à l'augmentation du signal jusqu'à ce que la température atteinte en surface entraîne l'ionisation totale des Zn-II et Cu-II, alors qu'en parallèle, le volume de matière concerné par cet état d'ionisation augmente lui aussi. En résumé, les comportements observés avec l'impulsion étirée LP 10 ps et les formes optimisées OP2-1 et OP2-2 s'expliquent par un canalisation de l'énergie vers la phase gazeuse en privilégiant le mécanisme de fragmentation au détriment de celui d'explosion de phase qui produit l'éjection d'une mixture de liquide et de gaz neutre.

Nous allons maintenant étudier l'impact des différentes formes temporelles des impulsions présentées ici sur l'ensemble de l'émission optique du plasma d'ablation en fonction de la fluence laser.

## 4.5 Influence de la mise en forme temporelle des impulsions en fonction de l'énergie : Equivalence « énergie - forme temporelle »

Afin de compléter ce chapitre sur la réponse de l'émission optique du panache d'ablation du laiton à une mise en forme temporelle des impulsions laser qui le produisent, nous avons réalisé une étude de l'émission induite par les formes remarquables des deux paragraphes précédents en fonction de la fluence laser. Pour cela, nous avons fait varier la fluence laser de  $0.6 \text{ J/cm}^2$  à  $4.2 \text{ J/cm}^2$  en enregistrant dans chaque cas les intensités de l'ensemble des raies accessibles (table 4.2). En plus d'apporter des informations complémentaires à propos de l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur l'émission optique du plasma, cette démarche nous permet de valider la pertinence des optimisations en prenant en compte l'ensemble des raies spectroscopiques étudiées.

Pour avoir une vision large du comportement de l'émission du plasma en fonction de la mise en forme temporelle et de la fluence laser, nous avons cumulé les intensités des raies de Cu-I et Zn-I d'une part et les raies de Cu-II et Zn-II d'autre part. La figure 4.22 donne les intensités cumulées des raies neutres (partie I) et des raies issues des atomes de cuivre et de zinc ionisés une fois (partie II) en fonction de la fluence laser pour les impulsions femtosecondes non mises en forme (SP), la distribution optimisée pour l'augmentation du signal à basse fluence laser (OP1), la double impulsion de délai 14 ps (DP 14 ps), les deux formes optimisées pour l'amplification du signal ionique (OP2-1 et OP2-2) et enfin l'impulsion longue de durée 10 ps (LP 10 ps).

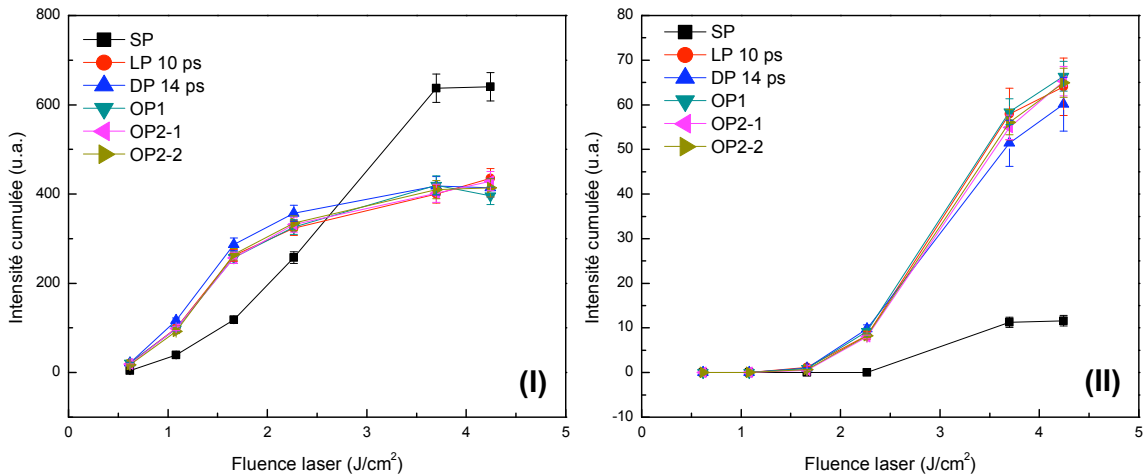


FIGURE 4.22 – Intensité sommée des raies neutres (partie I) et ioniques (partie II) avec l'impulsion femtoseconde SP, les impulsions optimisées OP2-1 et OP2-2, l'impulsion étirée LP de durée 10 ps et la double impulsion DP avec un délai de séparation de 14 ps en fonction de la fluence laser.

Au premier abord, on constate que toutes les distributions mises en forme amplifient le signal émis par les espèces neutres par rapport aux impulsions femtosecondes jusqu'à environ  $2.5 \text{ J/cm}^2$ . En particulier, pour obtenir une intensité d'émission des neutres comparable à celle induite par DP 14 ps à  $1.1 \text{ J/cm}^2$ , il faut employer des impulsions SP de  $1.7 \text{ J/cm}^2$ . Au-delà de  $2.5 \text{ J/cm}^2$ , les impulsions SP engendrent l'émission maximum des neutres (vis à vis des autres formes temporelles). Le signal de l'émission ionique est quant à lui systématiquement amplifié lorsque l'on emploie l'une des formes optimisées quelle que soit la fluence laser. Avec les impulsions femtosecondes SP, le signal émis par les espèces ioniques est détecté à partir de  $3 \text{ J/cm}^2$  alors que l'emploi d'une des distributions optimisées abaisse le seuil de détection à  $1.7 \text{ J/cm}^2$ . Dans ces deux cas, on peut dire qu'il existe une forme d'équivalence entre l'énergie et la forme temporelle des impulsions. En optimisant la forme temporelle de l'impulsion laser, on peut générer une émission optique similaire à celle induite par une impulsion non mise en forme de fluence plus élevée. Cet aspect de la mise en forme temporelle présente un intérêt par rapport aux applications d'analyse chimique par spectroscopie optique du plasma d'ablation (LIBS). L'énergie est en effet couplée plus efficacement aux espèces émettrices réduisant dans le même temps le risque d'endommagement de la cible.

Par ailleurs, l'étude comparée de l'évolution de l'émission des neutres et de celle des ions permet de montrer que la détection du signal ionique est corrélée avec une saturation de l'accroissement du signal des neutres et ce quelle que soit la forme temporelle employée. Cette saturation s'observe entre 3 et  $3.5 \text{ J/cm}^2$  pour les impulsions SP et au voisinage de  $2 \text{ J/cm}^2$  pour les autres distributions temporelles. Ces observations renforcent la conclusion que la mise en forme temporelle des impulsions laser influence fortement le couplage énergétique vers la phase gazeuse de la matière ablatée. En particulier, au dessus du seuil de détection de l'émission ionique, on constate que l'étalement temporel du dépôt énergétique permet de favoriser l'ionisation dans le panache d'ablation (chauffage du matériau en surface) au détriment des mécanismes de production de gaz neutre tels que l'explosion de phase (plus en profondeur).

## 4.6 Résumé et conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'étude de l'ablation du laiton (CuZn) en fonction de la mise en forme temporelle d'impulsions laser femtosecondes. Ceci est réalisé à travers l'analyse de l'émission optique du plasma associée à l'éjection de la matière. Nous avons dans un premier temps vérifié l'hypothèse de l'ablation de la cible en proportion stoechiométrique, ou ablation « congruente », avec l'augmentation du nombre d'impulsions laser reçu par la zone irradiée.

Nous avons par la suite étudié le comportement de l'émission du plasma pour des impulsions femtosecondes non mises en forme en fonction de la fluence laser. Des seuils de détections de l'émission des espèces neutres et ionisés une fois ont été mis en évidence :  $F_{th-I} \sim 0.5 \text{ J/cm}^2$  et  $F_{th-II} \sim 3 \text{ J/cm}^2$ . La température d'excitation des atomes de cuivre neutres est mesurée à partir de  $1 \text{ J/cm}^2$  et est trouvée constante :  $T_{Cu-I} \sim 4000 \text{ K}$ . L'imagerie directe du panache d'ablation en basse et haute fluences laser nous a permis d'établir l'augmentation du nombre de collisions au sein du plasma avec l'augmentation de la fluence laser. Nous avons de plus constaté que le régime haute fluence laser engendre une composante rapide à l'avant du plasma qui est associée aux ions.

Nous supposons que, dans le régime basse fluence laser, la surface du matériau atteint une température suffisante pour que des ions se forment mais que leur nombre est insuffisant pour permettre la détection. L'ablation est alors principalement réalisée par le mécanisme d'explosion de phase qui produit une mixture de liquide et de gaz neutre dominant l'émission optique du plasma. L'augmentation de la fluence laser s'accompagne d'un accroissement du volume chauffé par l'énergie incidente. La fraction du matériau concernée par l'explosion de phase augmente jusqu'à ce que l'ablation de la surface soit dominée par la fragmentation et la transformation intégrale en plasma. Au-delà de ce stade, la fraction de matériau ablatée par explosion de phase n'augmente plus (saturation de la production des atomes neutres dans le plasma) tandis que les couches superficielles sont excitées de plus en plus intensément. Le signal émis par les atomes ionisés une fois augmente alors par accroissement du nombre d'émetteurs (jusqu'à ce que l'excitation à l'avant du plasma produise des éléments plus fortement ionisés). La production d'atomes neutres par explosion de phase est découplée des conditions d'excitation de la surface. Ceci explique la constance de la température des atomes de cuivre neutres. Nous supposons que, comme dans le cas de l'aluminium, le plasma d'ablation obtenu présente un profil de température constant au voisinage de la surface et qui augmente lorsqu'on s'en éloigne. La différence des potentiels d'ionisation des atomes de cuivre et de zinc laisse supposer une extension plus importante de la zone occupée par les atomes de zinc neutres que de celle occupée par les atomes de cuivre. La proportion de cet écart est fixée par la dynamique de la croissance de la température et de la baisse de la densité atomique avec la distance à la surface. La comparaison des intensités d'émission du Cu-I et du Zn-I suggère que dès  $1 \text{ J/cm}^2$ , le zinc et le cuivre sont totalement ionisés en surface. L'augmentation de fluence laser au-delà de ce

seuil ne change pas de façon importante la dynamique de la croissance du profil de température.

Nous avons poursuivi notre étude en analysant la réponse de l'émission optique du plasma à la mise en forme temporelle du dépôt énergétique suivant des distributions pré-définies : des impulsions de durée étirée jusqu'à 10 ps et des doubles impulsions avec des délais de séparation atteignant 14 ps.

- En régime de basse fluence laser (environ  $1.3 \text{ J/cm}^2$ ), nous avons constaté une amplification du signal émis par les neutres. Ce phénomène est associé à une augmentation de la quantité d'atomes neutres dans le plasma. Nous supposons que cet effet est dû à une augmentation de l'absorption de l'énergie incidente et de la diffusion thermique (permise par l'allongement de la durée du dépôt énergétique) qui engendrent une augmentation du volume chauffé. Les distributions du type double impulsion couplent l'augmentation du volume chauffé au maintien de la compression initiale associée aux impulsions femtosecondes. Ceci favorise la nucléation homogène du liquide métastable, et donc la production d'atomes neutres par explosion de phase.
- Pour une fluence laser plus importante (environ  $2.5 \text{ J/cm}^2$ ), l'amplification de l'émission des espèces neutres est toujours présente mais plus réduite. Cela dénote un début de saturation des mécanismes de production de gaz neutre. La distribution en double impulsion reste néanmoins la plus efficace pour augmenter l'intensité lumineuse émise par les espèces neutres. D'autre part, l'allongement de la durée du couplage énergétique entraîne un volume ionisé plus important au niveau des couches superficielles du matériau faisant basculer le signal d'émission des atomes ionisés une fois au-dessus du seuil de détection de notre dispositif expérimental. Ceci implique que la mise en forme temporelle autorise un couplage accru de l'énergie vers la fraction gazeuse de la matière éjectée.
- Enfin, à haute fluence laser (environ  $5.4 \text{ J/cm}^2$ ), l'émission des neutres s'avère entièrement saturée tandis que la mise en forme temporelle autorise une faible amplification du signal ionique. Nous avons pu mettre en évidence un impact du changement de la distribution temporelle de l'énergie sur la dynamique des profils spatiaux de température et de densité au sein du plasma avec une augmentation des gradients pour les formes en doubles impulsions et leur réduction pour les impulsions étirées. Nous supposons donc que l'ensemble des formes temporelles testées permettent un meilleur couplage de l'énergie vers la phase gazeuse. Les doubles impulsions engendrent un fort confinement de l'énergie à la surface tandis que les impulsions étirées provoquent une réduction de l'explosion de phase au profit de la fragmentation.

Une boucle d'optimisation adaptative basée sur un algorithme génétique a ensuite été utilisée pour rechercher les formes temporelles adaptées à l'augmentation du signal émis par les

neutres à basse fluence laser ( $1.2 \text{ J/cm}^2$ ) ainsi qu'à l'amplification du signal ionique à haute énergie ( $F = 4.2 \text{ J/cm}^2$ ). La forme optimisée dans l'optique de l'augmentation du signal des neutres à basse fluence laser est une série de pics femtosecondes s'étendant sur 14 ps. Ce résultat confirme que le caractère femtoseconde du dépôt d'énergie est prépondérant et doit être associé à un étalement temporel du dépôt énergétique. L'optimisation du signal ionique à haute fluence laser converge vers une impulsion étirée. Cette forme temporelle favorise la diffusion ionique ainsi qu'une croissance du profil de température au sein du plasma suffisamment lente pour majorer le volume dans lequel les atomes ne sont ionisés qu'une fois. Nous avons de plus tenté, sans succès, de contrôler le ratio des intensités émises par les atomes de cuivre et de zinc neutres afin d'induire l'ablation sélective de l'un des deux éléments. L'absence de résultat pour ce type d'optimisation suggère que, dans les gammes énergétiques et temporelles testées pour les impulsions ( $1$  à  $5 \text{ J/cm}^2$  pour la fluence laser et de l'impulsion femtoseconde à une structure arbitraire s'étendant sur 14 ps pour la distribution temporelle), le laiton ne se comporte pas comme un mélange de zinc et de cuivre mais comme un nouveau métal sous forme de solution solide.

Une étude du comportement de l'émission du plasma induit par les distributions optimisées et les formes pré-définies remarquables (impulsion longue de durée 10 ps et double impulsion avec délai de séparation 14 ps) en fonction de l'énergie a été réalisée. Elle conforte les résultats obtenus précédemment sur l'importance de l'allongement temporel du dépôt énergétique pour l'amplification du signal des neutres à basse fluence laser. En particulier, une double impulsion de délai de séparation de 14 ps et de fluence laser  $1.1 \text{ J/cm}^2$  engendre la même intensité d'émission qu'une impulsion femtoseconde non mise en forme de fluence laser  $1.7 \text{ J/cm}^2$ . A fluence laser plus haute, les impulsions femtosecondes sont les plus efficaces du point de vue de l'émission des espèces neutres. L'allongement temporel du couplage de l'énergie incidente réduit l'émission de ces dernières et favorise l'émission d'espèces plus fortement ionisées. L'utilisation d'une impulsion étirée de durée 10 ps permet d'abaisser le seuil de détection de l'émission des atomes ionisés une fois de  $3 \text{ J/cm}^2$  (pour les impulsions femtosecondes) à  $1.7 \text{ J/cm}^2$ .

De façon globale, les effets de la mise en forme temporelle des impulsions femtosecondes sur l'émission optique du plasma sont associés à :

- une modification de l'efficacité du couplage énergétique de l'impulsion avec le matériau.
- un changement de la répartition entre la matière éjectée sous forme liquide et sous forme gazeuse.
- à une canalisation de l'énergie vers la fraction gazeuse de la matière ablatée.

Les potentialités de maîtrise de l'émission optique du plasma d'ablation font du procédé de mise en forme temporelle des impulsions laser femtosecondes (éventuellement avec l'emploi de boucles adaptatives pour optimiser les distributions à des contraintes particulières) un outil privilégié pour toute application basée sur l'émission optique du plasma. L'équivalence entre une augmentation de la fluence laser d'une impulsion femtoseconde et son étalement temporel

ouvre en particulier des perspectives intéressantes pour les applications d'analyse chimique de matériau par spectroscopie de l'émission optique du plasma (LIBS) permettant d'améliorer la détection du signal sans apport supplémentaire d'énergie. De plus, la maîtrise de l'état d'excitation du plasma à travers la mise en forme temporelle des impulsions présente des intérêts au niveau de la réalisation de couches minces par ablation laser (PLD) en laissant en particulier envisager la possibilité du contrôle de la réactivité des panaches d'ablation.





---

Etude des structures périodiques de surfaces induites  
par irradiation laser en régime femtoseconde

---

## 5.1 Introduction

Au cours des chapitres précédents, nous avons présenté une exploration du comportement de la matière éjectée d'un matériau lors de son irradiation par des impulsions laser femtosecondes et temporellement mises en forme afin d'étudier le phénomène d'ablation et de développer un contrôle des procédés associés. Dans cette optique, l'étude du panache de matière ablatée est logiquement complétée par l'analyse des cratères d'ablation induits par l'irradiation. Au delà de la mesure des volumes des cratères ablatés (estimation du taux d'ablation) qui est considérée dans ce travail comme un moyen de caractérisation ex-situ de la matière éjectée, un phénomène marquant résultant de l'interaction d'un faisceau laser femtoseconde de fluence modérée (de l'ordre du  $\text{J}/\text{cm}^2$  ou inférieure) avec un solide est la formation de structures périodiques à la surface de ce dernier. On nomme ces structures périodiques « ripples ». Le faisceau laser peut être statique [62, 156–182] et en mouvement [183–186] ou animé d'un mouvement de balayage [183–186]. Des ripples sont obtenues aussi bien pour les métaux [174, 176] que les semi-conducteurs [161, 165, 167, 181] ou les diélectriques [156, 158, 162]. Il a aussi été démontré la possibilité d'inscrire des structures périodiques dans le volume d'un verre [187]. De plus, un phénomène de structuration périodique est observé à forte énergie (10 à 100  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) et pour un très grand nombre d'impulsions (1000 à 100000) engendrant une ablation profonde [166]. Les structures sont formées sur les parois des trous ainsi réalisés.

Ce phénomène de structuration périodique de la surface d'un solide irradié n'est pas limité à la seule interaction d'un faisceau laser femtoseconde avec un matériau, mais semble plutôt être observé de façon générale lors de l'interaction particules-matière ou laser-matière.

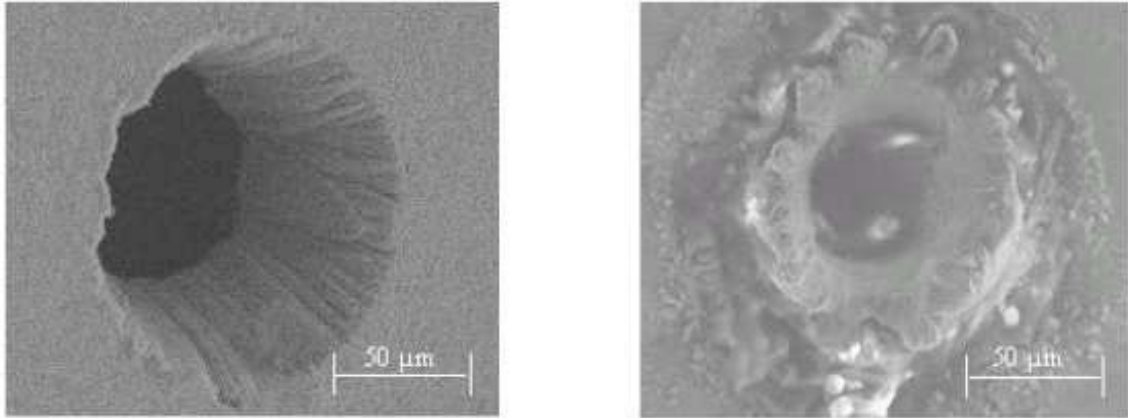


FIGURE 5.1 – Ablation profonde sur des échantillons de cuivre de  $100\ \mu\text{m}$  d'épaisseur avec une fluence laser de  $8\ \text{J}/\text{cm}^2$ . A gauche, impulsions de 180 fs. A droite, impulsions de 8 ns. L'image est extraite de [190]

En effet, les ripples se forment sur une grande variété de matériaux pour des interactions ions-surface [188] ou des irradiations laser de l'ultraviolet à l'infrarouge en régime pulsé aussi bien que continu [189]. Néanmoins, certaines caractéristiques des ripples produites en régimes femtosecondes laissent supposer l'émergence d'effets particuliers propres au régime d'irradiation ultra-bref. Il a par exemple été montré que les structures se formant sur les parois de perçage n'étaient pas présentes lors d'une irradiation avec des impulsions plus longues (comme l'illustre la figure 5.1 tirée de [190]). Il a aussi été mis en évidence la formation de structures dont la périodicité ne correspond pas à celle obtenue pour des impulsions plus longues [7, 159] ainsi que leur forte dépendance au choix d'une polarisation rectiligne, elliptique ou circulaire pour le faisceau laser [191, 192]. Il a de plus été constaté que les caractéristiques des ripples induites par les impulsions laser femtosecondes pouvaient être influencées par la quantité d'énergie reçue contrairement aux autres régimes d'interaction laser-matière [162, 163].

Nous allons débiter ce chapitre par un exposé historique sur la thématique des ripples obtenues pour les régimes d'interaction laser-matière nanoseconde et plus long (que nous nommerons dans la suite « ripples classiques ») qui sera suivi par la présentation de différents modèles d'explication de la formation des ripples. Nous présenterons alors nos propres résultats expérimentaux sur la génération de ripples en régime femtoseconde. Nous nous appuierons sur ces résultats ainsi que sur ceux de la littérature pour discuter l'originalité des ripples produites en régime femtoseconde ainsi que la validité des différents modèles explicatifs présentés. Nous exposerons ensuite une analyse de la réponse de la formation de ces structures à une mise en forme temporelle des impulsions laser.

## 5.2 Structures périodiques de surface « classiques »

Les ripples ont été mises en évidence pour la première fois par M. Birnbaum en 1965 [193]. La formation de ces structures était à l'origine d'une chute de réflectivité des miroirs de cavités laser engendrant une baisse de leur rendement [194, 195]. Elles ont aussi été constatées lors de recuits de semi-conducteurs après implantation d'ions [196, 197]. L'observation de ces phénomènes de structuration de surface induite par irradiation laser a conduit à de nombreuses études systématiques en vue d'élucider leurs mécanismes de formation. Une forte dépendance entre la géométrie des structures et les paramètres du faisceau laser a été mise en évidence [195–197]. L'orientation des ripples est contrainte par la direction de polarisation du laser. Une polarisation rectiligne conduit à la formation de ripples préférentiellement orientées perpendiculairement au champ électrique tandis qu'avec une polarisation circulaire aucune structure en ligne n'a été observée. En polarisation P, l'angle d'incidence du faisceau laser influence également la périodicité des structures à la surface des matériaux tandis que cet effet n'est pas net en polarisation S. L'augmentation du nombre d'impulsions semble améliorer le contraste (profondeur des rides) dans un premier temps puis conduire à la destruction des ripples. L'état de surface du matériau est aussi un élément déterminant. L'orientation des ondulations est fortement perturbée par la présence de rayures. Les structures tendent alors à se former parallèlement aux rayures [195].

Rapidement, des premières explications ont été proposées pour la formation des ripples basées sur une modulation du dépôt de l'énergie laser à la surface du matériau. En 1973, Emmony a proposé un modèle basé sur la diffusion du faisceau laser à la surface par des défauts [194]. L'interférence entre le faisceau incident et le faisceau diffusé à la surface entraîne une modulation périodique du champ laser à la surface. La longueur d'onde de cette modulation est donnée par :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{1 \pm \sin \theta} \quad (5.1)$$

reproduisant bien les périodicités observées pour les ripples (avec la longueur d'onde du laser et l'angle d'incidence du faisceau). Le signe « - » correspond à l'onde diffusée dans le même sens que l'onde incidente et le signe « + » à l'onde diffusée en sens inverse. En 1976, Koo a étudié la réflectivité d'échantillons de silicium et de cuivre irradié en régime impulsif nanoseconde [198]. Il a été observé une chute de la réflectivité pendant l'impulsion qui se maintenait si l'énergie fournie par le laser dépassait un certain seuil. Cette chute de réflectivité a été attribuée à la formation d'un réseau de diffraction annulaire dans la zone fondue réfléchissant une partie de la lumière vers les grands angles. Les changements de volume et les contraintes physiques associés à la transition solide-liquide expliquaient la formation de creux et de bosses initiant le réseau de diffraction. Leamy, observant l'apparition périodique de phase cristalline lors de recuits de semi-conducteurs de même périodicité que les ripples, s'appuya sur la proposition de

Koo en expliquant la formation des ripples par une modulation périodique du dépôt d'énergie due à la diffraction suivie d'une resolidification épitaxiale [196]. Ces interprétations s'appuient sur un phénomène de diffusion initié localement (défauts, rayures ou creux ou bosses dans une zone en fusion) pour expliquer l'établissement d'un schéma d'interférence conduisant à un dépôt périodique de l'énergie électromagnétique. Un modèle mathématique a été développé pour les diélectriques par Temple et Soileau en 1981 [199].

La même hypothèse de modulation de l'énergie électromagnétique a été exploitée en introduisant une diffusion initiée non localement. La présence de plusieurs modes axiaux dans le faisceau laser a été proposée par Maracas [200]. L'interaction non linéaire de ces différents modes, provoquant des battements, entraîne la formation d'ondes acoustiques stationnaires qui concentrent le matériau fondu sur leurs nœuds. Fauchet, s'appuyant sur la présence simultanée de ripples de périodicités des deux types cités ci-dessus (équation (5.1)) [194], rejeta l'explication de la diffusion par des centres localisés et proposa un phénomène de diffusion cohérente par des réseaux ou perturbations propres à l'ensemble de la surface du matériau [201]. Keilmann réalisa des mesures de diffraction résolues en temps des métaux irradiés et mit en évidence l'apparition de cercles plus prononcés dans la direction perpendiculaire à la polarisation du laser. Il interpréta ces cercles comme une diffusion causée par la présence de deux ondes capillaires (ou acoustiques) de surface contre-propagatives appuyant ainsi l'interprétation de la formation des ripples par modulation de l'énergie laser incidente [202]. Dans le même sens, Osgood et Ehrlich constatèrent en 1982, la structuration périodique de films métalliques réalisés par déposition photo-chimique [203]. Les morphologies observées correspondaient à celles prédites par le modèle d'interférences mais les intensités laser mises en jeu étaient  $10^5$  à  $10^6$  fois moins importante que pour les recuits, suggérant un régime non-thermique. Cela a renforcé la pertinence des modèles de types interférentiels, le processus commun à l'endommagement de surface réfléchissante et à la structuration périodique de recuits et de dépôts photo-chimique ne se trouvant pas dans l'ablation proprement dite.

Ces différents travaux ont permis d'établir des modèles explicatifs de la formation des structures périodiques à la surface d'un matériau irradié que nous allons exposer dans le paragraphe suivant.

### 5.3 Mécanismes de formation des structures périodiques de surface

L'ensemble des premières études sur les ripples « classiques » a conduit à un consensus sur l'élucidation d'une partie des mécanismes mis en jeu lors de leur formation. Comme abordé ci-dessus, la structuration périodique de surfaces de matériaux irradiés semble liée à une modulation périodique du dépôt d'énergie électromagnétique. La première explication de cette modulation fut basée sur un mécanisme d'interférence entre l'onde laser incidente et les ondes diffusées le long de la surface par les imperfections de celle-ci [194, 198, 201]. Nous appellerons ici ce modèle « Surface Scattered Wave » (modèle SSW). Ce modèle simplifié, ne prenant en compte que des ondes planes en l'absence de sources à la surface, fut affiné jusqu'à conduire à l'élaboration du modèle « General Scattering Wave » que nous exposerons par la suite. Enfin, les observations originales associées à la formation des ripples dans le régime femtoseconde ont conduit à proposer d'autres explications avec en particulier le phénomène d'auto-organisation de la surface analogue au processus résultant de l'irradiation d'un solide par un faisceau d'ions.

Nous allons débiter ce paragraphe par l'exposé du modèle simplifié « SSW » qui sera suivi de la présentation du modèle « GSW ». Ces deux modèles sont dits « classiques » par opposition à l'interprétation impliquant le phénomène d'auto-organisation avancée pour les ripples en régime femtoseconde qui sera présentée ensuite.

#### 5.3.1 Modèle « Surface Scattered Wave »

Le modèle SSW [194, 198, 201] décrit la modulation périodique de l'énergie électromagnétique à la surface par un mécanisme d'interférence entre le faisceau incident et des ondes lumineuses se propageant le long de la surface (à l'extérieur ou à l'intérieur du matériau). L'étude se focalise sur les ondes le long de la surface car ce sont elles qui interagissent le plus longtemps et le plus fortement avec la surface. Dans cette optique, le modèle répond à trois questions principales :

- quel processus explique la présence d'ondes électromagnétiques se propageant le long de la surface ?
- quel schéma d'interférences en découle ?
- ce schéma favorise-t-il la croissance de structures périodiques de type « ripples » ?

La question de l'existence d'ondes de surface (diffractées ou excitées) peut se comprendre en admettant qu'une surface réelle présente toujours une rugosité finie aléatoire. Du point de vue de l'analyse de Fourier, ces perturbations aléatoires de la surface plane idéale peuvent être regardées comme la superposition d'ondulations  $z(x) \propto \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda_j}x\right)$  de périodes spatiales  $\Lambda_j$ . L'écart à la surface plane peut aussi découler d'une variation spatiale de la fonction diélectrique (engendrée par une variation de la température ou de la densité des porteurs de charge dans la bande de conduction) du matériau qui pourra être décomposée de la même façon [204]. Chacune

des perturbations périodiques produit une diffraction du faisceau incident à la manière d'un réseau. Le plan d'incidence du champ électromagnétique faisant un angle  $\theta$  avec la normale à la surface, on peut écrire :

$$\begin{cases} k \sin \theta_m = k \sin \theta + mq_j & \text{pour les ondes réfléchies} \\ K \sin \phi_m = k \sin \theta + mq_j & \text{pour les ondes réfractées} \end{cases} \quad (5.2)$$

avec  $q_j = 2\pi/\Lambda_j$  le vecteur d'onde de l'ondulation de la surface,  $\theta_m$  et  $\phi_m$  les angles par rapport à la normale à la surface plane des faisceaux réfléchis et réfractés d'ordre « m ». Si on ne considère que les ondes diffractées à la surface au premier ordre, on a  $m = -1$  et  $\sin \theta_{-1} = 1$  (Onde de Stokes) ou  $m = 1$  et  $\sin \theta_1 = 1$  (onde Anti-Stokes) [40]. La conservation du moment impose un vecteur d'onde  $q$  vérifiant (figure 5.2) :

$$\begin{cases} k_s = k \sin \theta - q_j & \text{pour une onde de Stokes} \\ k_s = k \sin \theta + q_j & \text{pour une onde anti-Stokes} \end{cases} \quad (5.3)$$

Pour avoir des interférences à la surface avec les ondes réfléchies, il faut que  $k_s = k$ . Cela donne une condition pour que les composantes de la rugosité puissent participer aux processus :  $q_j = k(1 \pm \sin \theta)$ . Pour les ondes réfractées, on doit avoir  $k_s = K = nk$ . Les composantes doivent être telles que :  $q_j = k(n \pm \sin \theta)$ .

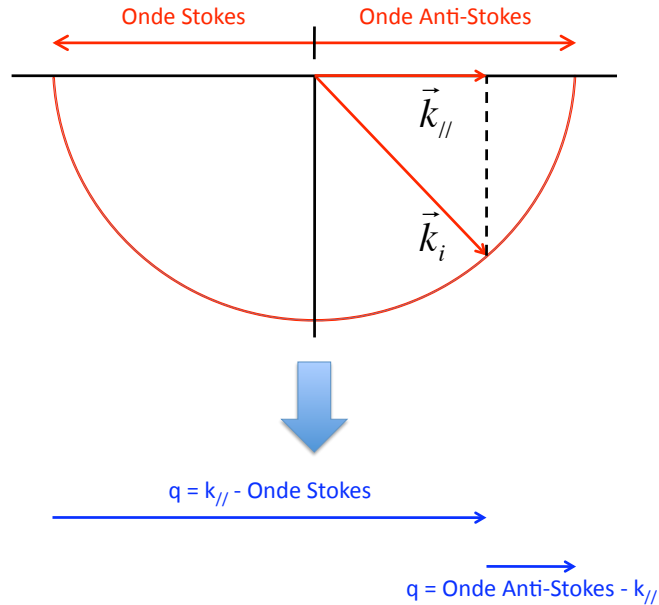


FIGURE 5.2 – Conditions de diffractions pour les ondes le long de la surface [204].

On trouve donc que les composantes de la rugosité qui vont jouer un rôle important dans la formation des rides grâce aux interférences ont une période :

$$\begin{cases} \Lambda_j = \frac{\lambda}{1 \pm \sin \theta} & \text{pour les ondes réfléchies} \\ \Lambda_j = \frac{\lambda}{n \pm \sin \theta} & \text{pour les ondes réfractées} \end{cases} \quad (5.4)$$

On constate que les conditions d'accord de phase permettent de retrouver les rapports (5.1) entre la longueur d'onde du champ laser et la périodicité spatiale des ripples.

Afin de déterminer, si l'impact de la diffraction sur les composantes permettant la diffraction le long de la surface est positif ou négatif du point de vue de la croissance des structures périodiques, il faut exprimer le champ électromagnétique à l'interface et Guosheng et al. [204] calculent la composante du vecteur de Poynting complexe normale à la surface  $P_n = (\vec{E} \times \vec{H}^*)_n$  dont la partie réelle traduit la puissance locale à travers la surface. Ils trouvent :

$$P_n \propto P_c \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda_j}x\right) + P_s \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda_j}x\right) \quad (5.5)$$

reflétant une modulation périodique de la puissance traversant la composante de la surface de longueur d'onde  $\Lambda_j$ .  $P_c$  (respectivement  $P_s$ ) est la fraction de la puissance modulée périodiquement en phase (respectivement en quadrature de phase) avec l'ondulation de surface initiale [204]. Cette modulation provient de l'interaction entre les ondes d'ordre 0 et celles d'ordre 1 (les interactions entre ondes d'ordre supérieur sont négligées). La composante modulée sinusoidalement est en déphasage de  $\pi/2$  par rapport à la surface initiale qui lui a donné naissance. Elle conduit donc uniquement à un déplacement de la rugosité périodique initiale. Seule la composante en cosinus conduit à la croissance ou à la décroissance des structures.

Si  $P_c < 0$ , la puissance est plus importante sur le haut des rides que dans les creux, si  $P_c > 0$  on a la situation inverse. On peut alors déterminer si le mécanisme conduit à une croissance auto entretenue de la structure périodique ou si la diffraction sur cette composante tend à faire disparaître les rides correspondantes. On a donc un coefficient de croissance  $C_j$  pour chaque composante de Fourier. Si  $C_j < 0$ , la composante associée entraîne sa propre décroissance. Les rides que l'on verra expérimentalement seront celles associées à  $C_j$  maximum. Elles se développeront, en effet, plus rapidement que les autres. Par exemple, si le mécanisme de transformation de la matière est l'éjection par vaporisation ou l'explosion de phase, pour que la croissance de la structure soit favorisée, il faut que l'intensité maximum soit déposée dans les creux ( $P_c > 0$ ).

En résumé, ce modèle permet de calculer la configuration du champ électromagnétique engendré par l'interaction du champ laser incident avec une surface, dont les perturbations sont décomposées en séries de Fourier, comme la superposition des champs diffractés par chacune



de ces composantes. La surface est passive et l'on se limite aux ondes diffractées au premier ordre le long de la surface. La configuration du champ électromagnétique le long de la surface permet de calculer la puissance absorbée par le matériau dont une fraction ( $P_c$ ) s'avère modulée périodiquement avec un rendement dépendant de la période de la composante de Fourier et de la longueur d'onde du champ incident. Le modèle « SSW » rend bien compte des phénomènes observés pour des durées d'impulsions supérieures à la picoseconde.

Ce modèle présente néanmoins deux inconvénients qui ne sont pas indépendants. Il est considéré, d'une part que la surface est passive, la contribution des excitations de surface n'est donc pas traitée. Malgré ceci, le modèle est en accord avec les faits expérimentaux (hormis travaux récents en régime ultra court). Par ailleurs, dans le développement présenté ci-dessus, nous avons à la fois utilisé l'approximation des solutions de Helmholtz pour traiter la propagation des champs (absence de sources) et des ondes se propageant à la surface avec le champ électrique (ou magnétique) dans le même plan. Même si l'on ne tient pas compte des excitations à la surface pour expliquer la formation des ripples, l'absence de source exclut les champs polarisés longitudinalement de l'espace des solutions des équations de Maxwell. L'explication employée par le modèle « SSW » présente une valeur prédictive et heuristique certaine mais demande un élargissement du traitement de l'interaction avec la surface pour être physiquement adéquate. La prise en compte de la polarisation induite par le champ laser incident à la surface du matériau irradié est traitée par le modèle « General Scattering Wave ».

### 5.3.2 Modèle « General Scattering Wave »

Pour expliquer la formation des ripples, l'interaction du champ incident avec une surface active a été proposée par plusieurs auteurs. Ces explications s'appuient sur l'induction par le champ laser incident d'ondes capillaires (ou acoustiques) [202] ou d'ondes polaritoniques [205,206] à la surface du matériau. Suite aux observations de structuration périodique de films métalliques réalisés par déposition photo-chimique [203], Brueck et Ehrlich ont proposé une explication quantitative basée sur l'interférence entre le champ laser incident et la composante longitudinale d'une onde plasma de surface initiée par la rugosité initiale du matériau [207]. Ces phénomènes supposent que le laser induit une polarisation dans le matériau.

Le modèle « General Scattering Wave » [208] prend explicitement en compte cette polarisation induite en séparant l'espace en trois domaines : le vide, la zone lisière et le volume (figure 5.3). La zone lisière abrite l'interface entre le vide et le solide de permittivité relative  $\epsilon$  et présente une largeur  $l \ll \lambda$ . Les champs électromagnétiques sont soumis aux équations de Maxwell pour lesquelles on ne considère ni les effets magnétiques (aimantation nulle) ni les charges autres que celles dues à la polarisation. La variation temporelle des champs électriques et magnétiques est supposée périodique en  $e^{-i\omega t}$ . Le champ électrique est décomposé en séries de Fourier dans le plan de la surface (x,y) sous la forme générale :

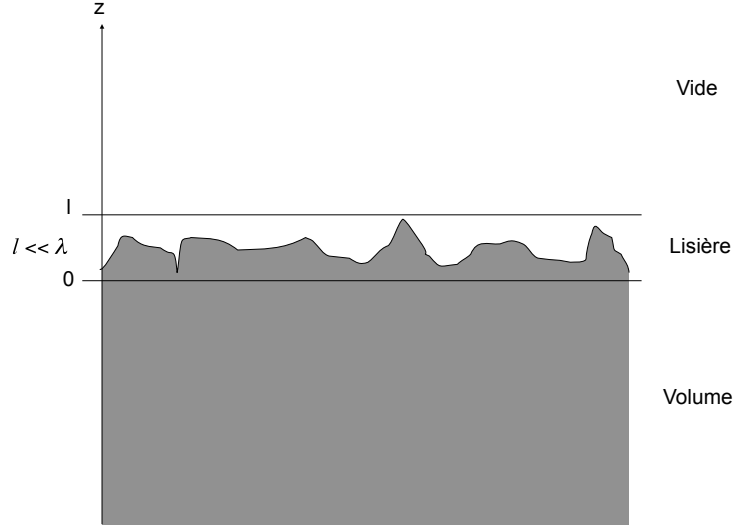


FIGURE 5.3 – Schéma de la décomposition spatiale des zons d'interactions.

$$\vec{E}(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{K}}{(2\pi)^2} \vec{E}(\vec{K}, z) e^{i\vec{K} \cdot \vec{\rho}} \quad (5.6)$$

avec  $\vec{K}$  le vecteur d'onde à la surface ( $K_x, K_y$ ),  $\vec{\rho}$  le vecteur position dans le plan de la surface ( $x, y$ ) et  $\vec{r}$  le vecteur position dans tout l'espace ( $x, y, z$ ). Cela revient à décomposer la partie du champ qui se propage le long de la surface sur les vecteurs de propagation  $\vec{K}$  correspondant à la surface. On peut alors exprimer le champ total obtenu dans la zone lisière par ces composantes de Fourier [208] :

$$\vec{E}(\vec{K}, z) = \vec{E}_i(\vec{K}, z) + \int_{z'=0}^l \vec{G}(z - z') \cdot \vec{P}(\vec{K}, z') dz' + \int_{z'=0}^l \vec{S}(z + z') \cdot \vec{P}(\vec{K}, z') dz' \quad (5.7)$$

Le premier terme du membre de droite correspond au champ dans la zone lisière si elle est vide de toute polarisation. Il inclut tous les champs se propageant le long de la surface pris en compte dans le modèle « SSW » décrit ci-dessus. Il correspond à la partie passive de la réponse de la surface. En plus de ce premier terme dans le membre de droite de l'équation (5.7), le second terme exprime le champ dans la zone lisière dû à la polarisation et le dernier terme décrit la contribution au champ dans la lisière venant de la polarisation induite dans le volume par la polarisation dans la zone lisière. La configuration de la surface est introduite par l'expression de la polarisation en fonction du champ électrique :  $\vec{P}(\vec{r}) = \chi b(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})$  avec la fonction « b » valant 1 à l'intérieur du matériau et 0 dans le vide et  $\chi$  la polarisabilité du matériau. Dans l'espace de Fourier, on écrit :

$$\vec{P}(\vec{K}) = \chi \int_{-\infty}^{+\infty} b(\vec{K} - \vec{K}') \vec{E}(\vec{K}') d\vec{K}' \quad (5.8)$$

Cette formulation permet de calculer le champ électrique dans la zone lisière de façon auto consistante [208] et d'exprimer la fraction modulée périodiquement de l'énergie absorbée comme :

$$A(\vec{K}) \propto \eta(\vec{K}; \vec{k}_i) |b(\vec{K})| \quad (5.9)$$

avec  $\vec{k}_i$  la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde du faisceau laser incident. Si la surface ne présente pas de composante de rugosité dominante ( $b(\vec{K})$  variant lentement avec  $\vec{K}$ ), un maximum pour le facteur d'efficacité  $\eta(\vec{K}; \vec{k}_i)$  à un  $\vec{K}$  donné se traduit par un maximum de la modulation périodique suivant ce vecteur d'onde de l'énergie absorbée. L'endommagement du matériau par les impulsions successives se fait alors préférentiellement suivant la périodicité associée au facteur d'efficacité le plus important et conduit à la formation progressive des ripples. Le facteur d'efficacité  $\eta$  correspond à la transformée de Fourier de la surface résultante de l'irradiation permettant une comparaison directe des prédictions théoriques et des résultats expérimentaux. Les prédictions sont en bon accord avec les observations [209], au moins pour l'irradiation des laser continus aux laser impulsions nanosecondes.

### 5.3.3 Approche alternative

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, la phénoménologie des structures de surface périodiques induites par l'irradiation laser en régime femtoseconde met en évidence des caractéristiques des ripples qui sont difficiles à prendre en compte dans les modèles décrits précédemment (périodicité fortement inférieure à la longueur d'onde du laser, formation en polarisation circulaire et dépendance de la morphologie à la dose d'énergie reçue). Il est proposé que les structures périodiques observées en régime femtoseconde soient la conséquence de phénomènes d'auto-organisation à la surface similaires à ceux observés lors de l'interaction d'un faisceau d'ions avec la surface d'un solide [191, 210]. L'explication de la formation des ripples dans le cadre de l'impact d'un faisceau d'ions s'appuie sur la compétition entre un processus d'érosion créateur de surface et la diffusion des atomes en fonction de la tension superficielle tendant à limiter les interfaces [211–213]. Le même principe de compétition peut être retenu dans le cadre de la formation des ripples avec une irradiation laser en régime femtoseconde. En particulier pour l'interaction avec les diélectriques, le phénomène d'explosion coulombienne conduit à une érosion de la surface analogue à celle induite par un faisceau d'ions [191]. Le processus d'explosion de phase pourrait aussi être responsable de la déstabilisation de la surface irradiée

provoquant la formation de structures périodiques par auto-organisation [191]. La variété des phénomènes de structuration périodique de la surface suite à une irradiation en régime femto-seconde et l'absence de consensus quant aux mécanismes impliqués se traduisent par une très vive activité de la communauté scientifique autour de ce problème et de ses diverses applications potentielles. L'étude expérimentale que nous avons menée dans ce travail et qui est présentée ci-dessous s'intègre dans cette dynamique en proposant en particulier des résultats expérimentaux nouveaux obtenus grâce au dispositif de mise en forme temporelle des impulsions utilisé pour les études menées dans ce travail.

## 5.4 Etude des structures périodiques de surface en régime femtoseconde

Comme nous l'avons vu précédemment, l'interaction laser matière en régime impulsionnel femtoseconde présente des spécificités absentes des autres régimes. Il est donc utile de déterminer quels aspects des ripples formées en régime ultra bref sont en cohérence avec les observations pour des durées d'impulsions plus longues et avec les modèles présentés ci-dessus et quelles caractéristiques émergent uniquement dans le domaine femtoseconde. Nous avons donc dans un premier temps étudié les phénomènes de structuration périodique de surface en régime femtoseconde de façon systématique en faisant varier la fluence laser et le nombre d'impulsions appliquées sur le matériau. Nous avons ensuite exploré la dépendance des ripples à la direction de la polarisation du faisceau laser. En réalisant une analyse croisée de nos résultats ainsi que de ceux de la littérature, nous discuterons de l'aspect original des ripples produites en régime femtoseconde ainsi que de la possibilité de décrire leur formation à l'aide des différents modèles explicatifs exposés au paragraphe précédent.

### 5.4.1 Impact du nombre d'impulsion et de la fluence laser

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude systématique de la formation de structures de surface en régime ultra bref en fonction du nombre et de la fluence des impulsions laser en collaboration avec Julien Granier et Hervé Soder de la société « Impulsion ». Ce travail a fait l'objet d'une publication [214], reportée en Annexe B. Les ressources de la plate forme de transfert technologique du laboratoire ont été utilisées, avec en particulier un laser femtoseconde de type « Bright » délivrant des impulsions de 150 fs centrées autour de 800 nm avec un taux de répétition de 5 kHz (seule la cadence change par rapport au système Concerto utilisé dans l'ensemble des autres expériences). Le nombre d'impulsions est piloté à travers le système de contrôle de la cellule Pockels et la puissance du laser est fixée grâce à une lame demi-onde et un polariseur. Le faisceau laser est focalisé avec une lentille convergente ( $f' = 50.8$  mm). L'irradiation des échantillons est réalisée à pression atmosphérique dans le plan image d'un diaphragme de rayon  $r = 3.230$  mm produisant un spot laser à la surface du matériau de rayon  $75 \mu\text{m}$ .

Nous avons réalisé des irradiations à l'air libre sur des échantillons de cuivre pur (99.999%) et des wafers de silicium pour différentes fluences laser  $F$  autour des seuils d'ablation et différents nombres d'impulsion  $N$ . L'échantillon du cuivre a été poli avec de la poudre de diamant jusqu'à une taille de particule de  $1 \mu\text{m}$  et le wafer de silicium présente une rugosité commerciale standard. Nous avons utilisé un système de translation 3-axes pour obtenir un positionnement précis des échantillons. Pour les deux matériaux, nous avons réalisé des séries d'impacts laser avec différents nombres d'impulsions (1 à 50 000). Il n'y a aucun recouvrement temporel des impulsions. Le silicium a été irradié dans la gamme de fluence laser  $0.02$  à  $1.02 \text{ J/cm}^2$  et le cuivre  $0.11$  à  $1.02 \text{ J/cm}^2$ . La morphologie des surfaces irradiées est déterminée par microscopie élec-

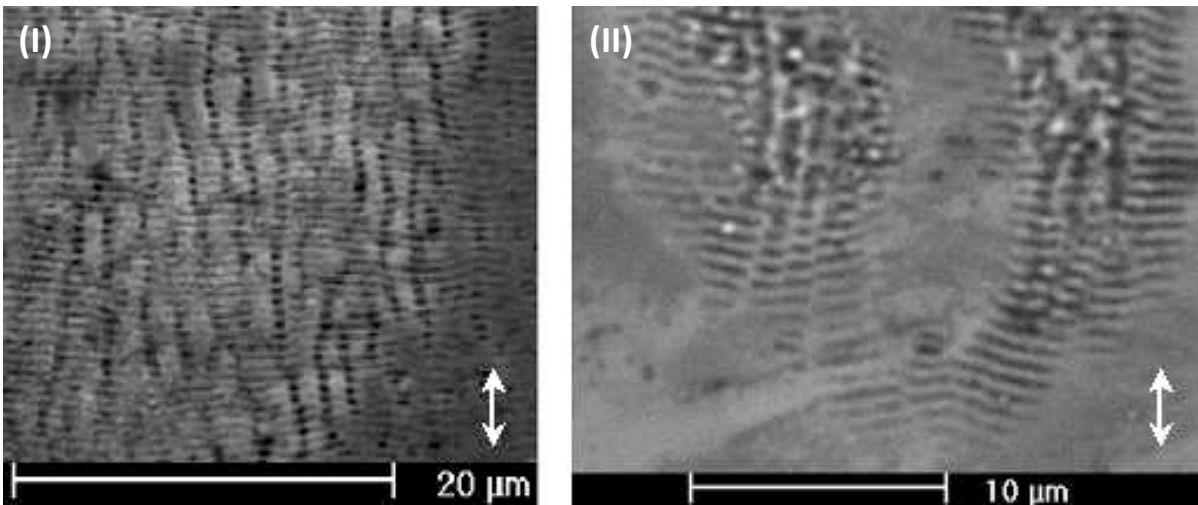


FIGURE 5.4 – Structures de Types 1 et 2 (I) sur Cu avec 100 impulsions femtosecondes de fluence laser  $0.51 \text{ J/cm}^2$  et (II) sur Si avec 4 impulsions femtosecondes de fluence laser  $0.11 \text{ J/cm}^2$ . La direction de la polarisation est verticale et est représentée par une flèche blanche.

tronique à balayage. Les résultats exposés dans la suite concernent la zone centrale du faisceau, les images ne montrent donc pas l'ensemble de la zone irradiée. La direction de polarisation du faisceau laser sera figurée par une flèche blanche.

Les images MEB des surfaces de silicium et de cuivre ont révélé plusieurs structures différentes. Tout d'abord, nous avons trouvé deux types de structures régulières consistant en ripples linéaires parallèles. Elles présentent deux périodicités différentes de  $500 \text{ nm}$  et  $1-2 \mu\text{m}$  (figure 5.4). Dans la suite, ces types de ripples seront appelés respectivement « Type 1 » et « Type 2 ». Les ripples de Type 1 sont perpendiculaires à la direction de polarisation du faisceau laser tandis que le Type 2 présente des structures le long de cette direction de polarisation. Nous avons aussi observé sur Cu et Si la formation de structures avec de nombreuses bifurcations. Nous les appellerons « Type 3 » (voir figure 5.5). Ce sont des morphologies de type « worm-like » présentant une longueur typique entre deux bifurcations d'environ  $2 \mu\text{m}$ . Nous avons aussi étudié les morphologies de perçages obtenus avec un plus grand nombre d'impulsions. Nous avons trouvé dans ce cas des structures de Type 1 sur les parois du perçage aussi bien sur le cuivre que sur le silicium. Ces structures (présentées ci-dessus) coexistent avec d'autres. Nous avons également observé des structures de type « ripples », nommées « Type 4 » orientées dans la direction du perçage (figure 5.6). Elles sont plus prononcées lorsque la polarisation du laser est parallèle à la surface de la paroi.

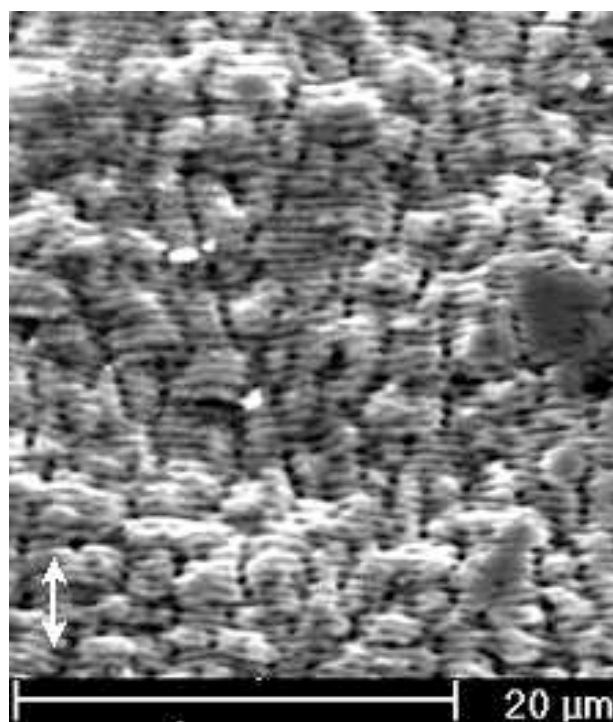


FIGURE 5.5 – Structures de surface de Type 3 sur Cu après 1000 impulsions femtosecondes de fluence laser  $0.11 \text{ J/cm}^2$  (le Type 1 est également visible).

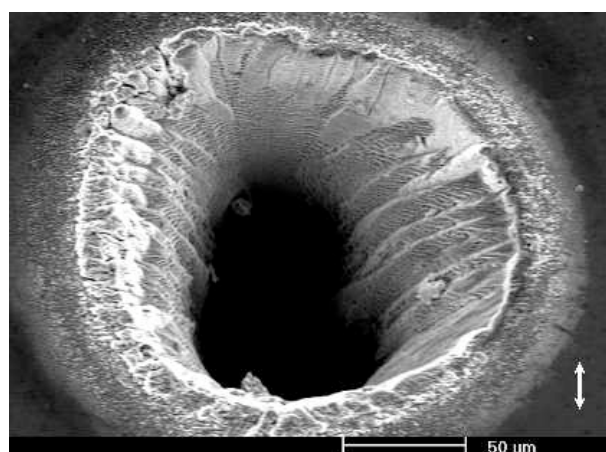


FIGURE 5.6 – Ripples de Types 4 et 1 (sur les parois du perçage) avec 50000 impulsions laser femtoseconde de fluence  $1.02 \text{ J/cm}^2$  sur Cu.

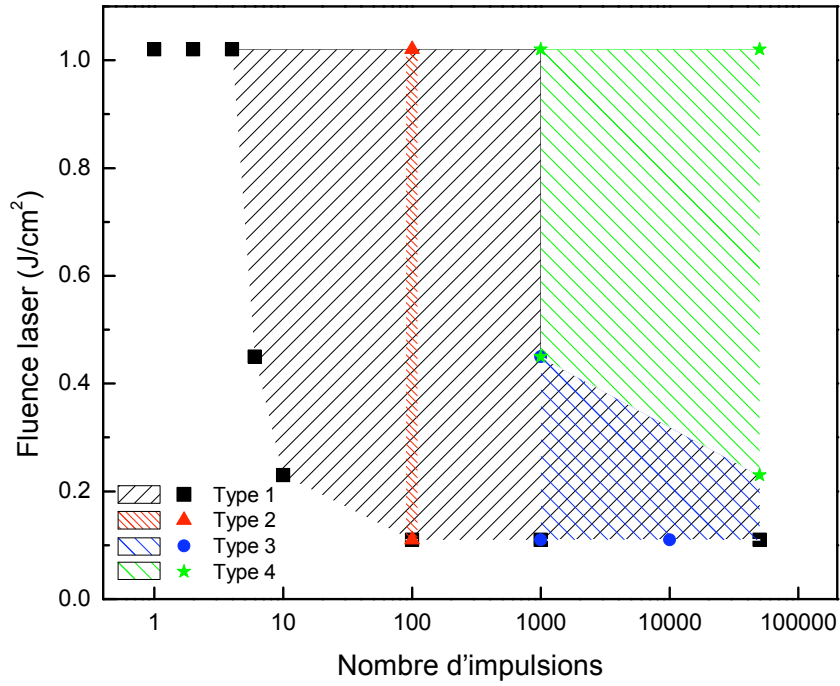


FIGURE 5.7 – Type de ripples formées à la surface du cuivre par une irradiation en régime femtoseconde en fonction du nombre d'impulsions  $N$  et de la fluence laser  $F$ .

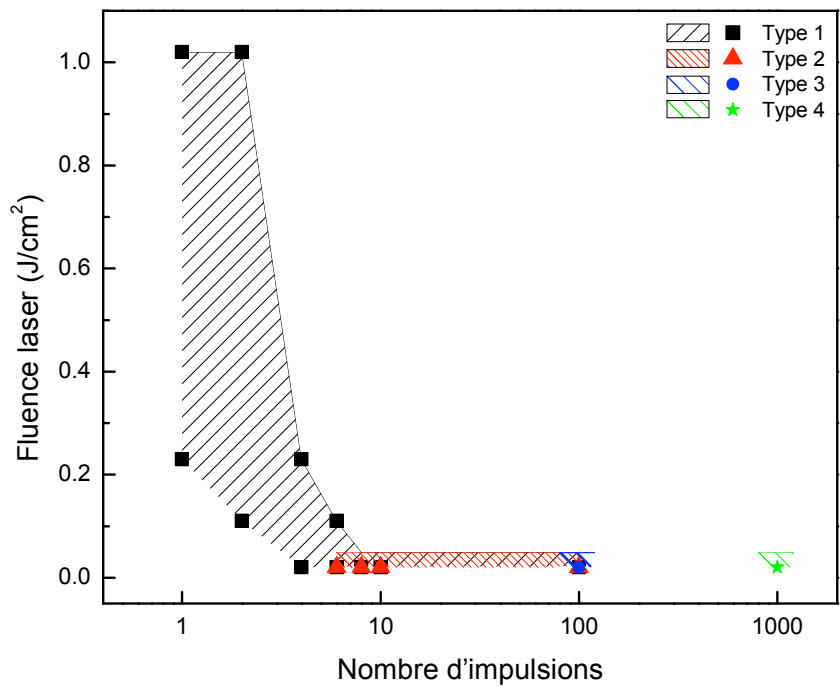


FIGURE 5.8 – Type de ripples formées à la surface du silicium par une irradiation en régime femtoseconde en fonction du nombre d'impulsions  $N$  et de la fluence laser  $F$ .



Les figures 5.7 et 5.8 résument les conditions de formation de chaque type de structure vis à vis du nombre d'impulsions. On constate que des ripples peuvent être produites sur le cuivre pour toutes les fluences laser testées pourvu que le nombre d'impulsions soit suffisant. A contrario, les ripples ne sont produites sur le silicium qu'à faible nombre d'impulsion ou faible fluence laser.

Le Type 1 est formé quelle que soit la fluence laser utilisée si un nombre suffisant d'impulsion est appliqué (il disparaît au-delà de 100 impulsions sur Si). Avec des fluences laser de l'ordre de  $0.15 \text{ J/cm}^2$  sur le silicium et de  $1 \text{ J/cm}^2$  sur le cuivre, une impulsion unique conduit à la formation de structures du Type 1. La formation de ce type de ripples présente un seuil en énergie qui dépend du nombre d'impulsions mis en jeu comme l'illustre la figure 5.9 sur le silicium. En effet, on constate qu'une impulsion de  $0.23 \text{ J/cm}^2$  génère la formation de ripples contrairement à une unique impulsion de plus faible énergie ( $0.11 \text{ J/cm}^2$ ). Les ripples sont de nouveau formées avec deux impulsions à cette même énergie.

Nous avons trouvé les structures de Type 2 sur le cuivre pour toutes les fluences laser étudiées mais uniquement pour 100 impulsions et sur le silicium entre 6 et 100 impulsions à basse fluence laser. Ce type de structure périodique semble donc plus être dépendant du nombre d'impulsions que de la fluence laser contrairement au ripples de type 1. Le Type 3 est produit sur le silicium à basse fluence laser pour 100 impulsions et sur le cuivre avec une fluence laser moyenne et un nombre d'impulsions supérieur ou égal à 1000. Le Type 4 se forme sur les échantillons de cuivre et de silicium avec un nombre d'impulsions de l'ordre de (ou supérieur à) 1000.

Seules les structures de type 1 et 2 peuvent rigoureusement être désignées par le terme de ripples. La suite de notre étude est centrée sur ces dernières.

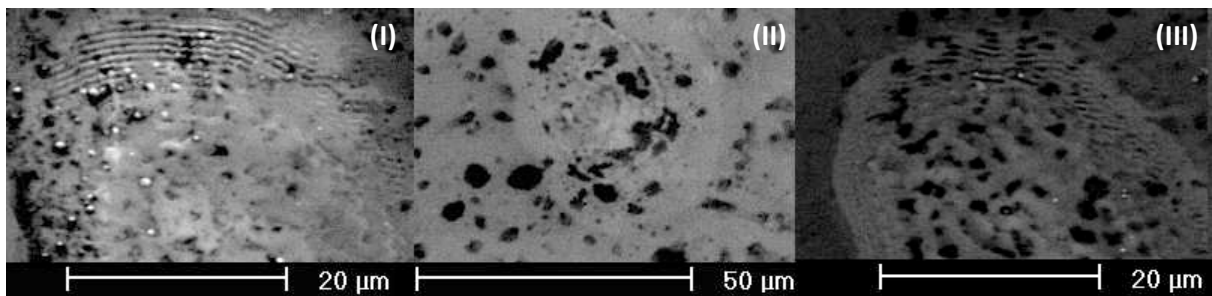


FIGURE 5.9 – Irradiation en régime femtoseconde du silicium : (I) une impulsion de fluence laser  $0.23 \text{ J/cm}^2$ , (II) une impulsion de fluence laser  $0.11 \text{ J/cm}^2$  et (III) deux impulsions de fluence laser  $0.11 \text{ J/cm}^2$ .

### 5.4.2 Impact de la direction de la polarisation du faisceau laser

Afin d'obtenir une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu, nous avons réalisé une seconde série d'expériences visant à mettre en évidence la dépendance des structures de Types 1 et 2 par rapport à la direction de polarisation du faisceau laser. Nous avons utilisé de nouveau un wafer de silicium ainsi qu'un échantillon de cuivre commercial de pureté 99.9%. La source laser femtoseconde est la même que ci-dessus et on ajoute une deuxième lame demi-onde après le polariseur afin de maîtriser la direction de la polarisation du faisceau laser. Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon à travers un dispositif « HurryScan14 » (commercialisé par Scan Lab) composé de deux miroirs orientables et d'une lentille convergente de focale  $f' = 140$  mm produisant un spot laser de rayon  $50 \mu\text{m}$ . Cet outil autorise le balayage de larges surfaces facilitant l'étude des morphologies induites par l'irradiation. Nous avons réalisé des séries de marquages carrés de 2 mm sur 2 mm en faisant pivoter la direction de polarisation du laser, chaque zone de la surface recevant 5 impulsions. Nous avons utilisé des impulsions de fluence laser  $0.34 \text{ J/cm}^2$  sur le cuivre et de  $0.40 \text{ J/cm}^2$  sur le silicium. Nous avons pu vérifier pour le cuivre et le silicium que quelle que soit la direction de polarisation, le Type 1 était toujours formé perpendiculairement et le Type 2 parallèlement à la direction de polarisation du laser (figure 5.10).

Les ripples de Type 1 présentent une périodicité inférieure à la longueur d'onde du laser et peuvent être produites avec une seule impulsion. De plus, on trouve des structures de ce type sur de nombreux matériaux et dans diverses conditions expérimentales. C'est pourquoi nous avons choisi ce type de ripples pour explorer l'impact de la mise en forme temporelle des impulsions laser femtosecondes sur la structuration consécutive de la surface. Avant d'exposer cette étude, nous allons présenter une synthèse des résultats obtenus en régime femtoseconde en lien avec les différents modèles décrits précédemment.

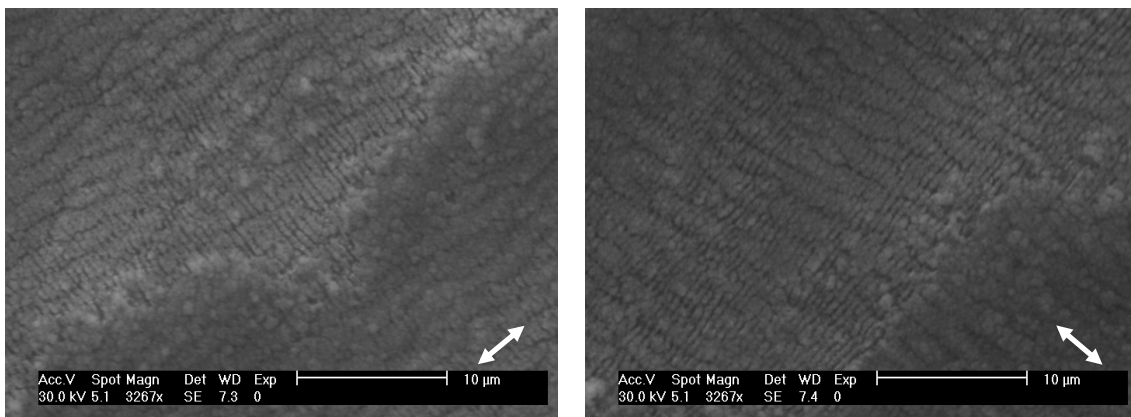


FIGURE 5.10 – Irradiations en régime femtoseconde sur Cu avec différentes directions de polarisation (5 impulsions de fluence laser  $0.34 \text{ J/cm}^2$ ).

### 5.4.3 Discussion

De façon globale, nos observations semblent en cohérence avec les précédentes expériences correspondantes rapportées dans la bibliographie [174,178,185]. Néanmoins, les publications sur le thème de la micro structuration périodique de surface par irradiation laser en régime ultra bref sont très nombreuses. Les données expérimentales sont abondantes au point qu'il devient difficile de broser un portrait net du phénomène des ripples pour l'irradiation femtoseconde. Nous allons donc essayer de présenter les éléments caractéristiques propres aux structures périodiques de surface induites par des impulsions laser femtosecondes en nous appuyant sur l'étude de la bibliographie et sur nos propres résultats expérimentaux.

Le premier aspect à considérer est la formation ou non de ripples en fonction de la fluence laser « F » et du nombre d'impulsion « N ». Il apparaît clairement que la présence de ripples est soumise à un seuil dépendant de N et F, ceci se vérifiant aussi bien pour les métaux et les semi-conducteurs [214,215] que pour les diélectriques [163]. Nos expériences confirment ce constat comme l'illustre la figure 5.11 dans le cas du silicium. Il est intéressant de noter que deux grands domaines d'étude se dessinent, l'un à énergie inférieure au seuil d'ablation mais avec un grand nombre d'impulsions successives [159], et l'autre à énergie supérieure ou proche du seuil d'ablation avec un nombre d'impulsions réduit [214]. Une des observations marquantes que nous avons reporté ci-dessus est la possibilité de former des ripples avec une unique impulsion si l'énergie mise en jeu est suffisante.

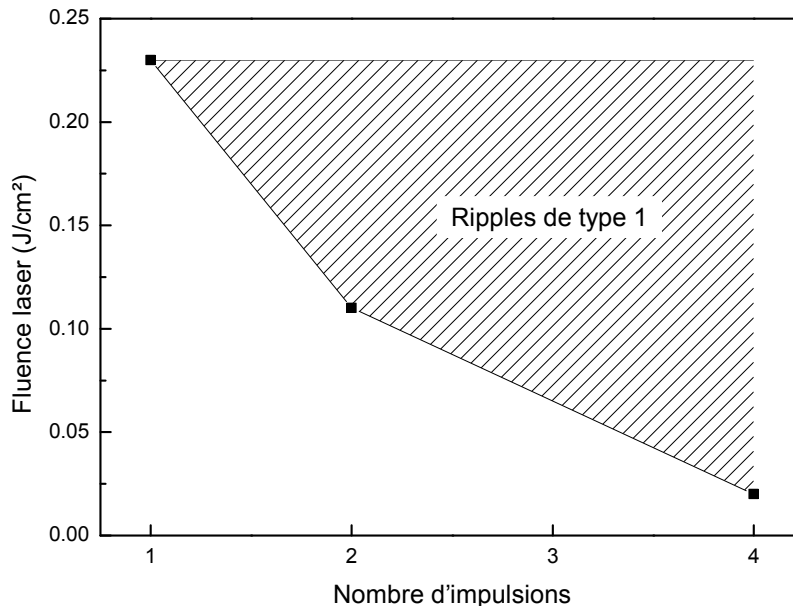


FIGURE 5.11 – Formation des ripples de Type 1 (périodicité  $\sim 500$  nm et orientation perpendiculaire à la direction de polarisation du faisceau) en fonction du nombre d'impulsions et de la fluence laser.

Le point suivant que nous voudrions mettre en évidence est la périodicité spatiale des structures. De façon générale, la périodicité semble dépendre de la longueur d'onde du faisceau laser incident [165]. On peut néanmoins distinguer trois types de comportement. On trouve en effet des ripples (de Type 1) perpendiculaires à la polarisation du laser dont la périodicité  $\Lambda$  est inférieure à la longueur d'onde  $\lambda$  du laser mais reste du même ordre ( $\lambda/2 \geq \Lambda \geq \lambda/2$ ) [165, 178, 180, 181], des ripples parallèles à la polarisation (Type 2) avec des périodicités assez grandes, supérieures à la longueur d'onde du laser [176, 178, 214] et enfin des ripples parallèles à la polarisation mais avec des périodicités considérablement plus courtes (parfois inférieures à  $\lambda/10$ ) [164, 167, 168, 184, 216]. La périodicité des ripples semble être indépendante du matériau irradié, néanmoins on constate des périodicités différentes selon que l'on emploie des métaux et des semi-conducteurs d'une part ou des diélectriques d'autre part. Les références citées ci-dessus montrent une périodicité des structures plus courte pour les diélectriques. Des articles récents ont de plus mis en évidence la dépendance de la périodicité des ripples avec l'angle du faisceau incident [215] ainsi qu'avec l'énergie et le nombre des impulsions appliquées [172, 174]. Il semble néanmoins que cette dépendance en F et N se limite au domaine des faibles énergies et disparaît aussi si le nombre d'impulsions augmente.

La formation des ripples semble de plus fortement influencée par l'état de polarisation du faisceau laser. Lorsque le laser présente une polarisation rectiligne, l'orientation des ripples est directement corrélée à la direction de la polarisation du faisceau comme nous l'avons vu pour les ripples de types 1 et 2 (respectivement perpendiculaire et parallèle à cette direction). Il a aussi été montré dans la littérature, d'une part la possibilité de générer des ripples avec un faisceau en polarisation circulaire et d'autre part les différences entre les ripples produites par des faisceau laser de polarisations elliptique, rectiligne et circulaire [191, 192].

Le dernier aspect que nous abordons ici concerne la netteté et la complexité des structures périodiques de surface. Nous avons observé que les ripples de type 2 (formées pour un nombre d'impulsion de l'ordre de la centaine) évoluent vers une structuration plus complexe de type « worm-like » présentant de nombreuses bifurcations lorsqu'on augmente le nombre d'impulsion. Les ripples de types 1 et 2 semblent sensibles à la présence de rayures ou de gros défauts à la surface [7, 163]. Il est de même mis en évidence dans la littérature la complexité de la morphologie de la surface irradiée augmente avec la fluence laser et le nombre d'impulsion [176, 191]. Enfin, il a été suggéré que le contraste des structures obtenues sur les métaux pouvait être relié à la valeur de couplage électron phonon du matériau [174, 176].

Cette synthèse met en évidence le fait que le phénomène de structuration périodique de la surface de matériau irradié par laser femtoseconde est relié au phénomène avec des impulsions plus longues mais qu'il présente aussi des caractéristiques nouvelles absentes des autres domaines. L'orientation des ripples par rapport à la polarisation linéaire, la dépendance de leur périodicité à l'angle d'incidence, les seuil de formation en fluence laser et nombre d'impulsion ainsi que la réaction à la présence de rayures sont des aspects des ripples déjà rapportés

pour les impulsions plus longues [199, 209]. Néanmoins, la formation de structures périodiques en polarisation circulaire ainsi que la dépendance de leur morphologie au type de polarisation utilisé (rectiligne, circulaire ou elliptique), la périodicité des ripples nettement sub-longueur d'onde (par rapport au laser), sa dépendance en  $F$  et  $N$  à faible énergie, la présence de bifurcations, la génération de ce type de structures avec une unique impulsion, sa formation sur les parois des perçages et la dépendance de la netteté de la morphologie en fonction du couplage électron-phonon pour les métaux sont des phénomènes qui émergent pour l'interaction en régime impulsif femtoseconde.

Il est donc légitime de se demander dans quelle mesure les aspects émergents des ripples en régime femtoseconde sont interprétables dans le cadre des modèles présentés pour l'explication des ripples classiques dont le plus représentatif est à notre connaissance le modèle « General Scattering Wave » (GSW) exposé précédemment. Nous supposons qu'à travers une définition adaptée de la polarisation dans la zone lisière, ce dernier modèle serait susceptible de rendre compte des périodicités observées en régime femtoseconde. Néanmoins, pour les ripples formées en polarisation circulaire, il paraît difficile de relier les structures linéaires obtenues à une modulation périodique de l'énergie laser absorbée. De plus le modèle GSW permet de définir les composantes périodiques de la surface qui vont être amplifiées par une suite d'impulsions successives en fonction des caractéristiques du champ laser incident et de la surface. La production de ripples avec une unique impulsion nécessite de déterminer un mécanisme pouvant transférer la modulation périodique de l'énergie électromagnétique absorbée à la morphologie résultante de la surface dans ces conditions. Le modèle GSW s'appuie uniquement sur un traitement approfondi de la modulation périodique de l'énergie électromagnétique incidente mais ne prend pas en compte l'évolution thermodynamique du matériau qui en résulte. Il semble donc difficile de traiter dans ce cadre la dépendance des structures à la fluence laser ainsi qu'à la valeur du couplage électron phonon. Dans cette optique, le modèle d'auto-organisation de la surface semble plus adapté car il se base sur l'évolution thermodynamique de la surface suite à une perturbation. Les phénomènes associés à la fluence laser et à la valeur du couplage électron phonon sont susceptibles d'être décrits à travers un choix adapté du mécanisme perturbateur (par exemple l'explosion coulombienne dans le cas des diélectriques). Néanmoins, ce type d'interprétations se prête difficilement à la prise en compte du lien entre l'orientation des ripples et la direction de polarisation du faisceau laser.

La question de l'interprétation du phénomène de structuration périodique de la surface en régime femtoseconde reste donc largement ouverte et nécessite des études complémentaires. Nous allons maintenant étudier le comportement des ripples de type 1 en fonction de la mise en forme temporelle des impulsions laser. Les chapitres précédents ont montré que ce type d'analyse était susceptible de fournir des informations quant aux mécanismes fondamentaux d'ablation et nous espérons pouvoir mettre en corrélation le comportement du panache d'ablation avec l'observation des ripples.

## 5.5 Réponse de la formation des structures périodiques à des formes temporelles prédéfinies

Comme nous l'avons indiqué à la fin du paragraphe précédent, nous supposons que l'étude de la formation des ripples en fonction de la forme temporelle des impulsions laser est susceptible de fournir des informations sur le phénomène d'ablation en régime femtoseconde en général ainsi que sur les mécanismes de génération des ripples en particulier. De plus, le contrôle potentiel de la formation des ripples est un enjeu applicatif majeur dans l'optique par exemple de limiter leur apparition (applications d'usinage de précision, limitation de l'endommagement des optiques) ou de l'amplifier (réalisation de réseau de diffraction, plasmonique). Nous allons tout d'abord présenter nos résultats expérimentaux. Nous réaliserons ensuite une analyse de ces résultats, croisées avec ceux concernant le panache d'ablation (présentés aux deux chapitre précédents).

### 5.5.1 Résultats expérimentaux

Pour disposer d'informations expérimentales nouvelles et complémentaires par rapport à la littérature, nous avons réalisé une série d'irradiations d'un échantillon d'acier inoxydable (316L) à l'air libre et en incidence normale en utilisant la source laser « Concerto » décrite au chapitre 2 afin de pouvoir appliquer des formes temporelles prédéfinies (distributions étirées et doubles impulsions comme illustré dans la figure 3.6) aux impulsions femtosecondes. Quelques études similaires sont reportées dans la bibliographie [158, 217]. L'inox a été choisi car c'est un matériau largement utilisé au laboratoire pour des applications liées aux ripples. Nous maîtrisons donc la formation des ripples sur ce type d'échantillon. Les conséquences des différentes formes temporelles des impulsions sur la morphologie de la surface irradiée sont obtenues en comparant la formation et les caractéristiques des ripples de type 1 (périodicité de 600 nm orientée perpendiculairement à la direction de polarisation du faisceau laser) car le caractère particulier de leur formation avec un faible nombre d'impulsion permet d'isoler au maximum l'influence de la mise en forme temporelle.

Le positionnement des impacts laser est maîtrisé grâce à un système de translation 3 axes. L'échantillon d'inox (316L) a été soumis à des irradiations successives de une et deux impulsions par site en augmentant la durée d'impulsion (de 150 fs à 10 ps) et en allongeant le délai de séparation des doubles impulsions (de 0 à 14 ps). Le faisceau laser est focalisé à travers une lentille convergente de focale  $f' = 50$  mm. Un diaphragme de rayon 3.2 mm est positionné sur le trajet du faisceau pour limiter la variation de l'énergie entre le centre et les bords de la zone d'irradiation. L'irradiation est réalisée au plan image associé au diaphragme pour obtenir une fluence laser la plus homogène possible. La surface de la zone d'interaction est évaluée par la méthode présentée au chapitre 2 et on trouve un rayon pour le spot laser d'environ  $23 \mu\text{m}$ . Cette méthode permet de plus d'estimer le seuil d'endommagement du matériau qui vaut  $F_{th} = 0.14$  J/cm<sup>2</sup>.

Afin de produire un schéma de ripples bien développé, nous avons comparé la netteté des structures formées pour différentes fluences laser. Les conditions optimales sont obtenues pour une fluence laser de  $2 \text{ J/cm}^2$ . La figure 5.12 montre des images MEB des structures obtenues en surface à cette fluence laser pour une et deux impulsions non mises en forme. De nouveau on constate la formation des ripples de Type 1 perpendiculaire à la direction de polarisation du faisceau laser et de périodicité inférieure à la longueur d'onde centrale des impulsions ( $\Lambda \sim 600 \text{ nm}$ ). Le schéma se forme pour une seule impulsion mais il est considérablement plus net et contrasté avec deux impulsions. Ayant vérifié le caractère mono-impulsion de la formation des ripples observées, nous poursuivons l'étude sur la mise en forme temporelle des impulsions avec l'analyse des zones ayant reçu deux impulsions afin d'être dans une configuration optimale pour la comparaison des structures en fonction de la distribution temporelle du dépôt énergétique. En fonction de la distance au centre de la zone irradiée, on constate l'évolution de la morphologie des ripples. Le cercle blanc sur la figure 5.12 partie (II) illustre ce changement de morphologie. Sur la zone extérieure, les ripples sont fines et abrupte tandis qu'au centre le schéma est plus lisse et moins bien développé (figure 5.13). On constate de plus la formation de structures parallèles à la polarisation entre les lignes formées dans la zone extérieure.

En appliquant une mise en forme temporelle en double impulsion et en impulsion étirée de délai de séparation et de durée variables, on observe une modification de la morphologie des structures périodiques générées à la surface. Les figures 5.14 et 5.15 présentent les images MEB des surfaces respectivement produites avec des impulsions longues (de durée 3, 5.7 et 10 ps) et avec des doubles impulsions (de délais de séparation 2.8, 9.3 et 14 ps). Chaque zone est irradiée par deux tirs laser. Afin de faciliter la comparaison, des images MEB avec un grossissement plus élevé sur la périphérie et le centre de la zone d'irradiation sont présentées sur la figure

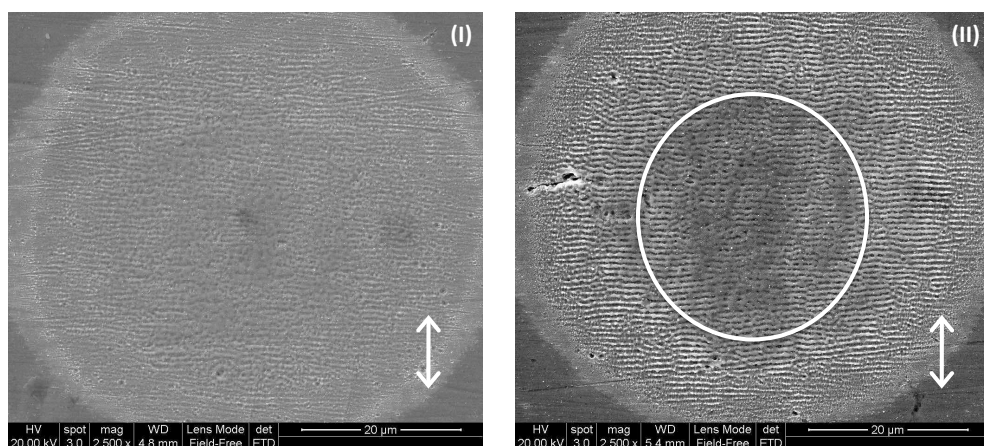


FIGURE 5.12 – Images MEB montrant des ripples de Type 1 produites par une (I) et deux (II) impulsions laser femtosecondes de fluence laser  $2 \text{ J/cm}^2$  sur une surface d'acier inoxydable. La direction de la polarisation du faisceau laser est donnée par les flèches blanches.



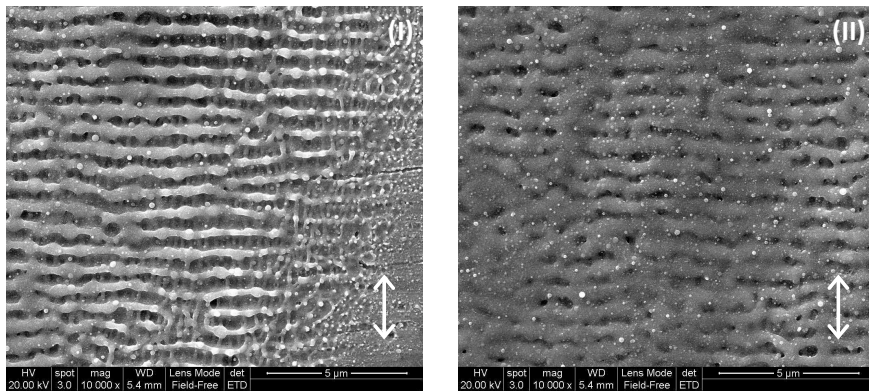


FIGURE 5.13 – Images MEB montrant des ripples de Type 1 produites par deux impulsions laser femtosecondes de fluence laser  $2 \text{ J/cm}^2$  sur inox sur les zones extérieure (I) et centrale (II) du spot d'irradiation. La direction de polarisation est verticale.

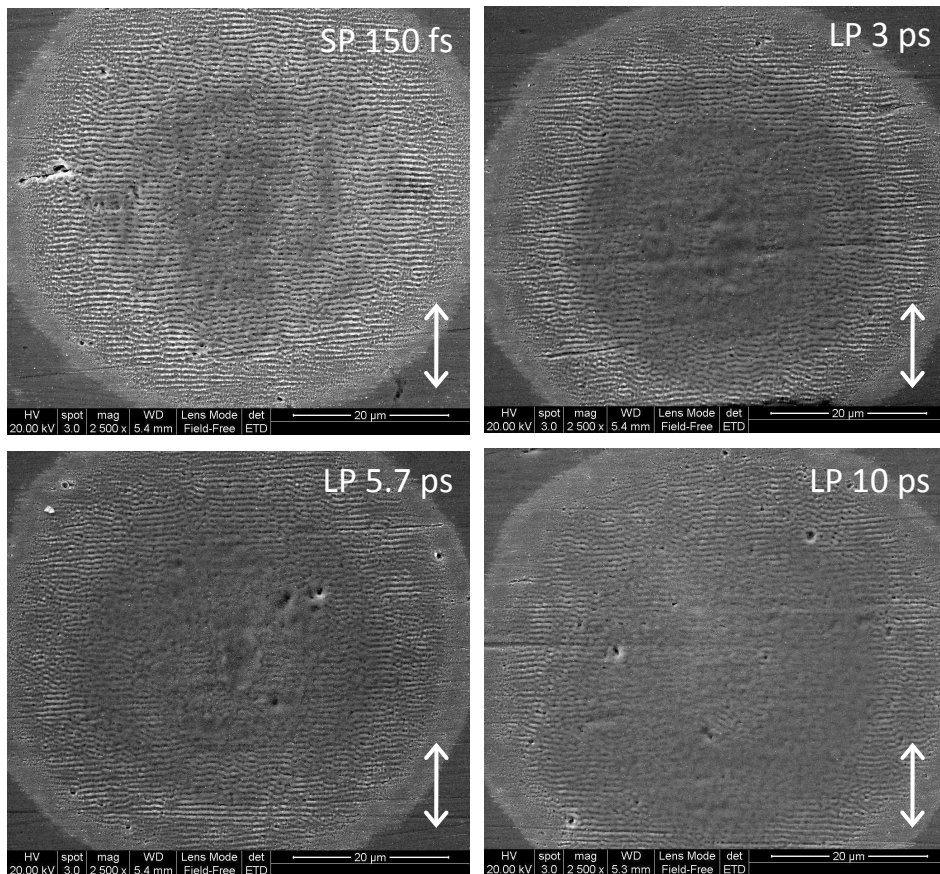


FIGURE 5.14 – Images MEB montrant la structuration de surface induite par des impulsions femtosecondes SP (150 fs) et des distributions de l'énergie allongée temporellement avec une durée variable (LP 3, 5.7 et 10 ps). La fluence laser vaut  $2 \text{ J/cm}^2$ , le nombre de tirs est  $N = 2$  et la direction de polarisation est verticale.



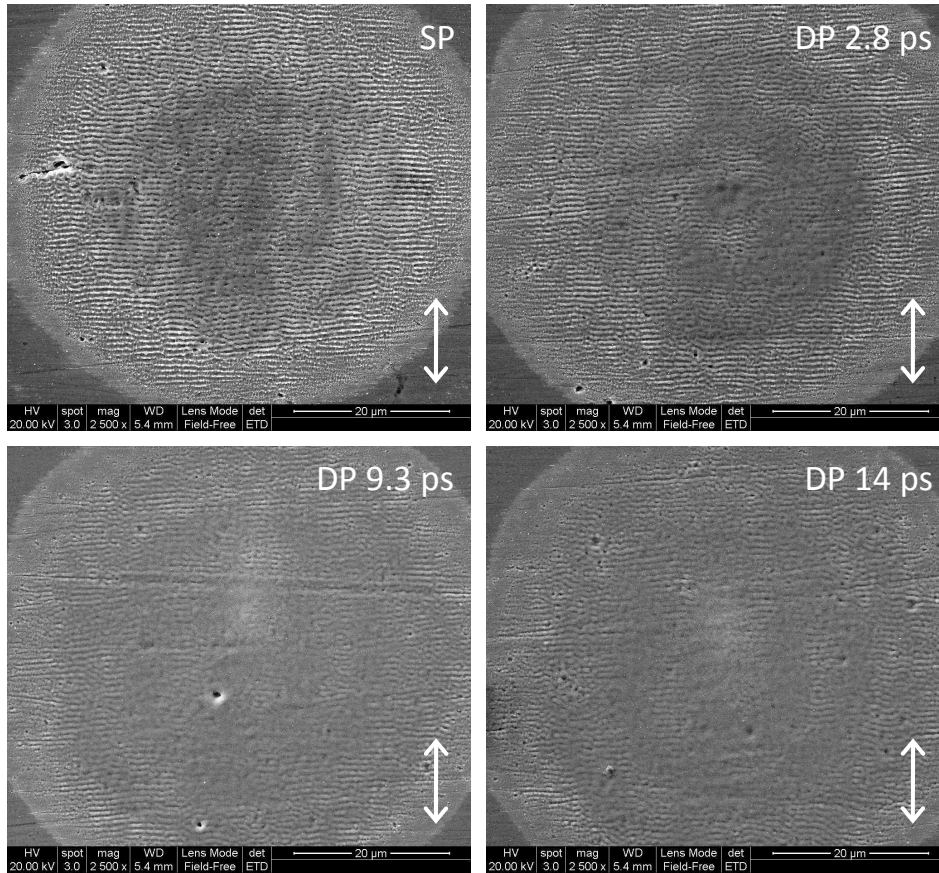


FIGURE 5.15 – Images MEB montrant la structuration de surface induite par des impulsions femtosecondes SP (150 fs) et des doubles impulsions de délais de séparation variables (DP 2.8, 9.3 et 14 ps). La fluence laser vaut  $2 \text{ J/cm}^2$ , le nombre de tirs est  $N = 2$  et la direction de polarisation est verticale.

5.16 pour trois formes temporelles particulières des impulsions laser (impulsion femtoseconde SP, impulsion étirée de durée 10 ps et double impulsion avec délai de séparation de 14 ps) correspondant aux limites du domaine de mise en forme temporelle accessible au modulateur spatial de lumière.

L'allongement de la durée de l'impulsion laser engendre la formation au centre du spot irradié d'une large zone libre de toute structuration périodique dont la surface s'accroît avec l'augmentation de la durée. Pour une impulsion de 3 ps, on retrouve les deux zones couvertes de ripples de Type 1 avec une morphologie bien développée sur la partie latérale de l'impact laser et une zone de structures plus lisses vers le centre, mais décalées vers l'extérieur de la zone d'irradiation. La couronne couverte de ripples bien contrastées est réduite avec l'augmentation de la durée d'impulsion et n'est quasiment plus visible lorsqu'on atteint 10 ps. La zone occupée par les ripples plus lisses est peu à peu repoussée sur le bord du spot d'irradiation. La morphologie de la surface suit globalement le même type d'évolution pour les distributions en double

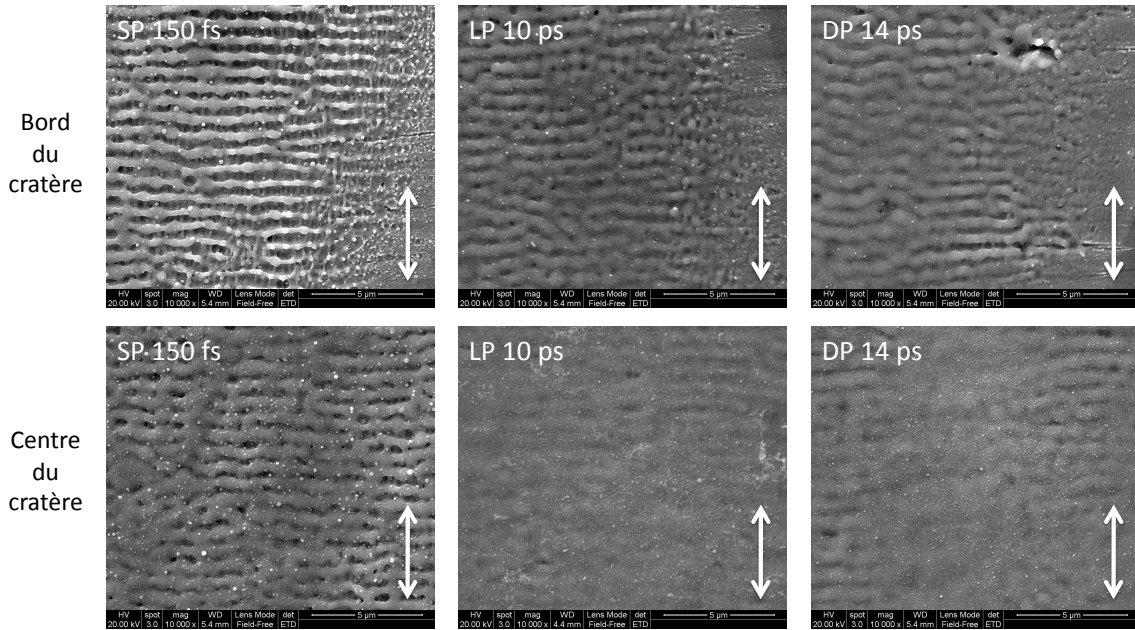


FIGURE 5.16 – Images MEB zoomées sur le centre et la périphérie de la zone irradiée par les impulsions femtosecondes SP (150 fs), les impulsions étirées d’une durée de 10 ps (LP 10 ps) et les doubles impulsions avec un délai de séparation de 14 ps (DP 14 ps). La fluence laser vaut  $2 \text{ J/cm}^2$ , le nombre de tirs est  $N = 2$  et la direction de polarisation est verticale.

impulsion lorsqu’on allonge le délai de séparation. Néanmoins, l’évolution du comportement de la structuration périodique est moins progressive que pour les impulsions étirées. En effet, pour des délais de séparation inférieurs à 5.5 ps, on retrouve le schéma observé pour les impulsions femtosecondes (ripples contrastées sur les bords et plus lisses au centre), tandis qu’au-delà (9.3 et 14 ps) les ripples contrastées ne sont plus visibles, les ripples plus lisses occupent majoritairement le bord du spot d’irradiation et on trouve au centre de larges zones libres de structures périodiques.

En nous appuyant sur les résultats concernant le panache d’ablation présentés aux chapitres précédents, nous allons tenter d’interpréter les observations reportées ici.

### 5.5.2 Discussion : Analyse croisée des résultats

Les résultats présentés au paragraphe précédent nous permettent de conclure qu’une maîtrise de la formation des ripples de type 1 (de périodicité inférieure à la longueur d’onde du laser et d’orientation perpendiculaire à la direction de polarisation) est possible à travers une mise en forme temporelle des impulsions laser. Ceci ouvre des perspectives au niveau des applications comme nous l’avons abordé au début du paragraphe. Nous pouvons de plus croiser les résultats obtenus ici pour la formation des ripples avec les conséquences de la mise en forme temporelle des impulsions sur le panache d’ablation exposées dans les deux chapitres précédents pour conclure

sur les apports de notre étude à l'interprétation du phénomène de structuration périodique d'une surface irradiée par des impulsions femtosecondes.

Nous avons en effet constaté que la morphologie des ripples présente une dépendance à la distance au centre du spot d'irradiation, c'est à dire à la dose d'énergie reçue. Au centre (énergie reçue importante), les ripples ont une périodicité d'environ 600 nm et sont lisses et peu contrastées. Sur les bords, les structures périodiques gardent la périodicité mais la morphologie est plus nette et des structures se forment dans les interstices. Ces observations semblent difficiles à prendre en compte à travers un modèle basé uniquement sur la modulation de l'énergie électromagnétique absorbée. Par contre, elles pourraient être décrites dans le cadre d'un processus d'auto-organisation de la surface en définissant un mécanisme d'érosion moins efficace et / ou une diffusion favorisée quand l'énergie augmente.

Nous avons en effet observé que l'augmentation de la durée des impulsions ou du délai de séparation entre les doubles impulsions entraîne la formation de larges zones libres de toute structure périodique au centre du spot d'interaction tandis que les ripples ne sont formées que dans des couronnes périphériques. Pour les impulsions les plus longues (10 ps) et les doubles impulsions avec les plus grands temps de séparation (14 ps) que nous avons testées, on ne trouve plus sur les bords de la zone endommagée que le schéma de ripples peu contrasté. Ceci implique que la distribution spatiale des structures formées (au niveau du contraste de la morphologie), qui dépend de la dose d'énergie reçue lors d'une irradiation par impulsion femtoseconde, est influencée par la mise en forme temporelle des impulsions. Nous pouvons donc supposer que cette dernière modifie la dose d'énergie reçue par le matériau.

Or, nous avons établi au cours des deux chapitres précédents que le couplage énergétique avec le matériau est modifié par l'utilisation d'impulsions laser étirées ou de doubles impulsions. Ces distributions temporelles de l'énergie laser engendrent en particulier une augmentation de la fraction atomisée de la matière éjectée au détriment de la fraction ablatée sous forme liquide. Les simulations numériques ont de plus mis en évidence que ceci impliquait une modification des processus dominant l'ablation des couches profondes du matériau. Nous supposons donc que la mise en forme impliquée ici engendre un couplage énergétique plus important que celui induit par les impulsions femtosecondes. Cet excès d'énergie favorise le processus de fragmentation au détriment de celui de l'explosion de phase. Ce dernier mécanisme est sous-tendu par la nucléation explosive de bulles de gaz au sein du liquide. Cela correspond à une augmentation importante de la surface du liquide. L'explosion de phase peut donc être considérée comme un mécanisme d'érosion efficace. A contrario, la fragmentation produit une quantité plus importante de gaz accompagné de nombreux clusters et agrégats et conduit donc à une érosion et à une perturbation de la couche liquide plus réduites.

Nous supposons donc que le mécanisme d'explosion de phase peut correspondre au processus d'érosion impliqué dans les phénomènes d'auto-organisation. Nous suggérons donc que la formation des ripples observées à faible nombre d'impulsion sur l'innox est associée à la réorganisation de la surface sous forme liquide suite à une perturbation provoquée par le mécanisme

d'explosion de phase. Néanmoins, les constats de la formation de ripples de périodicité similaire sur de nombreux matériaux métalliques, ainsi que de la dépendance de l'orientation des structures à la direction de la polarisation du laser incident, nécessitent de maintenir une relation avec les caractéristiques du faisceau laser. Ce lien pourrait être réalisé par des mécanismes de modulation du dépôt initial de l'énergie par des modalités voisines de celles décrites dans les modèles « classiques » décrits précédemment. Cet aspect n'est pas encore clarifié et de nombreux points restent donc encore à explorer.

## 5.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté une étude de la formation des structures périodiques de surface (ou « ripples ») générées par l'irradiation d'un solide avec des impulsions laser femtosecondes. Ce phénomène n'est pas limité au régime d'interaction femtoseconde, mais semble plutôt être une caractéristique générale de l'interaction laser - surface. Nous avons donc exposé brièvement les données bibliographiques relatives à la formation des ripples lors d'une irradiation avec des impulsions plus longues ainsi que les principaux modèles explicatifs historiques. Nous avons ensuite présenté nos résultats expérimentaux sur l'étude de la formation des structures périodiques de surface en régime femtoseconde ainsi que sur l'investigation de la réponse de la formation des ripples à une mise en forme temporelle des impulsions laser.

L'analyse croisée de nos résultats expérimentaux et de ceux présentés dans la littérature a permis de distinguer les aspects des ripples qui sont propres à l'interaction en régime femtoseconde de ceux qui sont communs à l'ensemble des structures périodiques induites par une interaction - laser surface. Les caractéristiques émergentes en régime femtoseconde sont :

- la formation de ripples de périodicité réduite devant la longueur d'onde du laser.
- la présence de nombreuses bifurcations au sein des morphologies périodiques.
- la génération de ripples par un faisceau laser polarisé circulairement.
- la dépendance de la complexité et du contraste des structures en fonction de la dose d'énergie reçue et de la valeur du coefficient de couplage électron-ion.

Le caractère original des ripples générées par les impulsions femtosecondes est encore renforcé par l'observation de la génération de structures avec une unique impulsion ainsi que leur formation sur les parois de perçages.

Ces constats expérimentaux rendent délicate l'interprétation de la formation des ripples dans le cadre des modèles explicatifs historiques basés sur la modulation de l'énergie électromagnétique absorbée comme le modèle « General Scattering Wave ». Un modèle alternatif initialement établi pour rendre compte de la structuration périodique de surfaces soumises à un faisceau d'ions a été proposé dans la littérature. Cette interprétation est basée sur un phénomène d'auto-organisation de la surface suite à une perturbation. L'auto-organisation émerge de la compétition entre un processus d'érosion, générateur de surface, et la relaxation de cette dernière par diffusion.

Dans ce cadre, nos résultats concernant la réponse de la formation des ripples à la mise en forme temporelle des impulsions laser peuvent fournir des éléments nouveaux. Nous avons en effet observé que la modification de la morphologie des ripples induite par une variation de l'énergie reçue est équivalente à celle provoquée à énergie constante par un étirement temporel des impulsions ainsi que par une structuration en double impulsion. Nous suggérons (en nous appuyant sur les résultats obtenus lors de l'étude du panache d'ablation et sur les informations fournies par les simulations numériques associées) que l'augmentation de l'énergie ou l'allongement de la forme temporelle du dépôt de l'énergie laser incidente provoque la réduction de



l'efficacité du mécanisme d'explosion de phase et que ceci conduit à la génération de ripples de morphologie moins contrastée et même éventuellement à l'absence de formation de ces structures périodiques. Le mécanisme d'explosion de phase pourrait donc correspondre au mécanisme d'érosion impliqué dans l'interprétation de la formation des ripples par auto-organisation. L'interprétation globale du phénomène de structuration périodique d'une surface irradiée par un faisceau laser femtoseconde reste à l'heure actuelle largement inaccessible. Néanmoins, de nombreux travaux accompagnés de développements applicatifs sont en cours.

Parmi les applications développées, on peut citer en particulier le marquage de surface. La société Impulsion, associée à la plate forme de transfert technologique du laboratoire, utilise des ripples (du Type 1 décrit dans ce chapitre) pour réaliser des marquages de surface comme celui présenté dans la figure 5.17. Les travaux de Thèse de Benjamin Dusser, réalisés en collaboration avec la société ATT, ont de plus montré la possibilité d'utiliser la dépendance des ripples en fonction de la direction de la polarisation du faisceau laser pour produire des marquages avec un aspect visuel coloré (figure 5.18) [218]. Les ripples sont donc associées à un potentiel applicatif important et l'étude de leur formation s'avère connectée aux problèmes fondamentaux de l'ablation en régime femtoseconde. Ces deux éléments font de cette thématique un point de connexion fécond entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée dans la mesure où

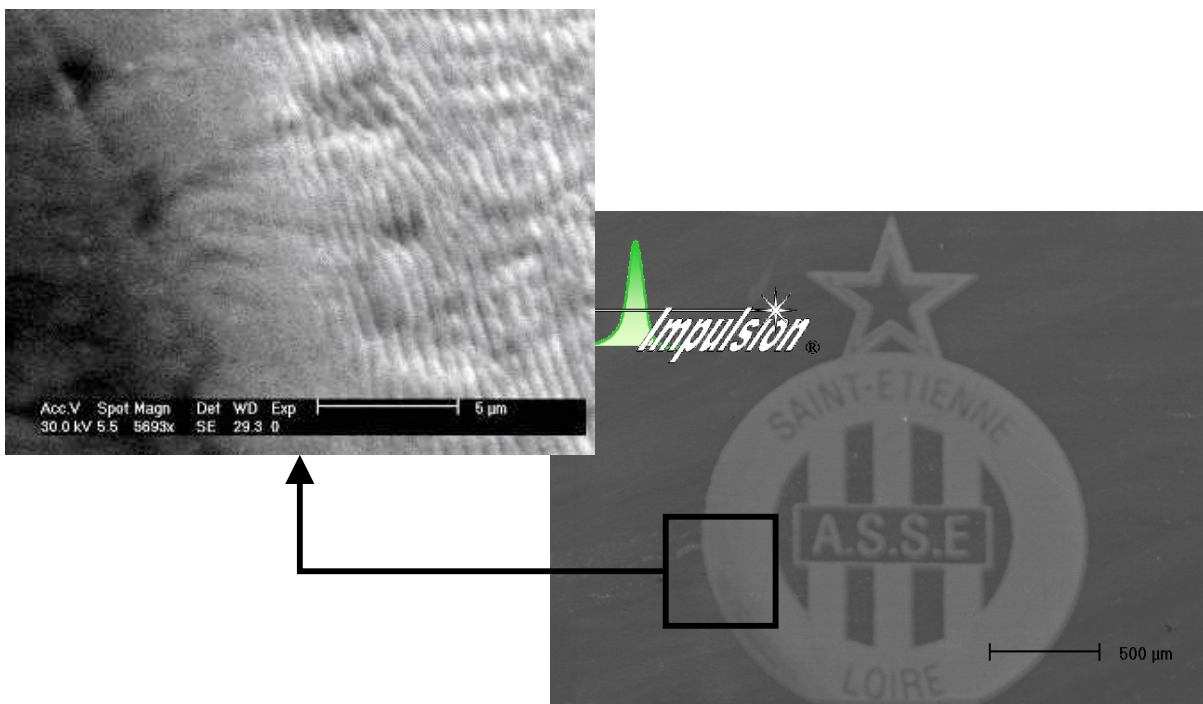


FIGURE 5.17 – Marquage de surface basé sur la structuration périodique de la surface réalisé par la société Impulsion.

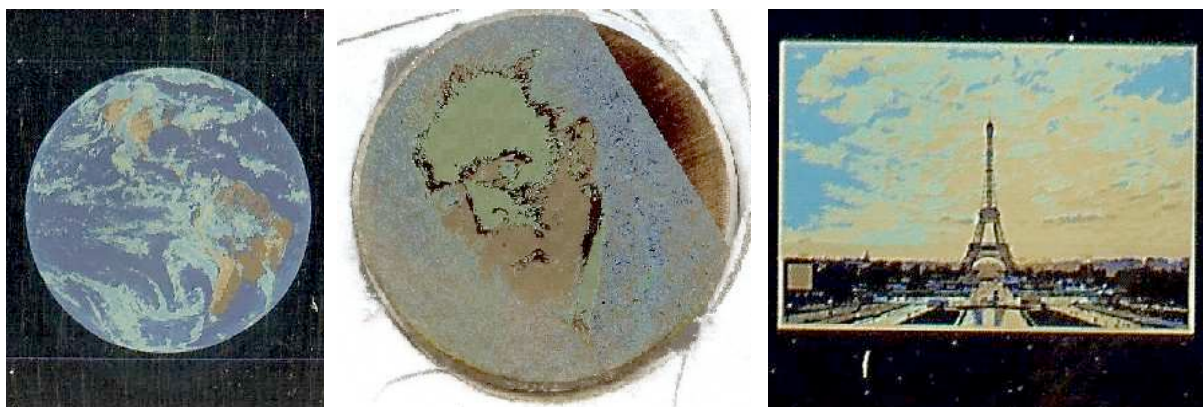


FIGURE 5.18 – Marquages avec aspect visuel coloré utilisant la formation de ripples d'orientation contrôlée réalisés par B. Dusser.

l'amélioration de la compréhension des phénomènes permet d'envisager de nouvelles applications qui à leur tour soulèvent de nombreuses questions fondamentales.

---

## Conclusion générale et perspectives

---

L'ablation d'un solide irradié par des impulsions laser femtosecondes est un phénomène complexe dont la description nécessite la prise en compte de processus physiques sur différentes échelles temporelles. Bien que la brièveté des impulsions permette de ne pas prendre en compte l'écrantage par le plasma d'une partie du faisceau laser incident, elle impose en contre partie de traiter le matériau comme deux sous-systèmes, électronique et ionique, connectés à travers les collisions électron - ion et électron - phonon. Les états thermodynamiques atteints par la matière suite à l'irradiation présentent un caractère hors-équilibre marqué associé à des taux de chauffage importants. Au cours de ce travail de thèse, l'ablation des métaux a été étudiée du point de vue de l'émission optique du plasma, des couches minces produites par le dépôt de la matière ablatée et à travers l'analyse de la morphologie de la surface ablatée. L'influence de la mise en forme temporelle du dépôt énergétique a été explorée selon ces trois angles d'approches.

Dans un premier temps, nous avons développé et validé un dispositif original de caractérisation spectroscopique de l'émission optique du plasma généré par des impulsions femtosecondes mises en forme par la modulation spectrale de leur phase. L'originalité de ce système expérimental réside dans la possibilité de quantification en temps réel de l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur l'émission optique du panache d'ablation. Cet aspect permet d'ajouter au dispositif expérimental une boucle numérique adaptative de définition des formes temporelles en réaction à l'émission induite du plasma d'ablation. Ce dispositif, intégré à l'ensemble des moyens expérimentaux pré-existants (imagerie directe de l'émission du plasma et système de dépôt de couches minces), a alors été mis en œuvre pour explorer le phénomène d'ablation en régime femtoseconde dans le but de contribuer à l'élucidation des mécanismes fondamentaux impliqués et d'optimiser les procédés qui y sont associés (réalisation de couche mince, micro-usinage de précision, traitement de surface ...).



Les investigations couplées aux simulations numériques nous ont permis d'établir certaines caractéristiques générales de l'ablation en régime femtoseconde. Nous avons montré que le plasma généré par des impulsions femtosecondes à partir d'une cible métallique se caractérise par une émission optique dominée par les espèces neutres. Seule une faible fraction de la matière (couches initialement en surface) est expulsée sous forme gazeuse et ionisée. Nous avons montré que le plasma généré par les impulsions femtosecondes n'est pas homogène et que les profils spatiaux de température et de densité entraînent une séparation des espèces en fonction de leur degré d'ionisation. La partie atomisée de la matière éjectée se compose donc d'une majorité d'atomes neutres et à l'avant du plasma la température est plus importante et l'on observe du gaz ionisé.

D'autre part, une grande fraction de la matière ablatée est éjectée sous forme liquide. En effet, les couches minces réalisées en collectant les produits d'ablation présentent une forte densité de nanoparticules en surface. La génération des éjecta dans une telle configuration est supposée être reliée au mécanisme d'explosion de phase. Ce dernier correspond à la nucléation homogène de la phase liquide métastable car à une densité plus faible que la densité de transition de phase à l'équilibre. Ce phénomène résulte du confinement de la chaleur et du stress thermo-élastique induits par l'impulsion femtoseconde. Le matériau expérimente une forte compression pendant le chauffage qui en se relaxant conduit une grande proportion de matière jusqu'à la zone de métastabilité du liquide à travers la limite de coexistence du liquide et du gaz à l'équilibre. Cette relaxation est associée à la formation d'une onde de détente qui en se propageant dans le liquide métastable en transition de phase engendre la formation et l'éjection d'une couche liquide. Cette couche liquide se désintégrant suite à des instabilités de type Rayleigh et Taylor conduit à la formation des nanoparticules observées sur les couches.

Enfin, nous avons observé la formation de structures périodiques (ou ripples) à la surface d'un métal irradié par des impulsions femtosecondes. Les ripples générées sont de plusieurs types différents mais le plus remarquable consiste en un réseau de lignes perpendiculaires à la direction de la polarisation du faisceau, de périodicité nettement inférieure à la longueur d'onde du laser et que l'on peut obtenir avec une unique impulsion. Nous proposons que la formation de ces structures soit associée à un mécanisme d'auto-organisation de la surface suite à sa perturbation par le mécanisme d'explosion de phase. La dépendance de l'orientation de ces structures à la direction de polarisation du faisceau laser impose néanmoins de définir un processus de conservation d'une partie des informations associées à l'irradiation.

De façon générale, l'étalement temporel du dépôt de l'énergie laser incidente permet d'accroître le couplage de l'énergie laser vers la cible et conduit à la production d'un gaz d'excitation plus importante que celle induite par une impulsion ultra-brève. Ceci se traduit par une augmentation de l'intensité émise par les espèces ionisées et une diminution de celle associée aux atomes neutres. Le plasma ainsi produit présente une zone occupée par les atomes neutres plus réduite et un large espace pour lequel la température augmente jusqu'à atteindre l'avant du

plasma. Plus on approche du front du plasma plus l'état d'ionisation des atomes est important. On peut distinguer deux types d'étalement du dépôt de l'énergie laser incidente : soit le dépôt est allongé et se produit de façon continue ce qui correspond à un allongement de la durée d'impulsion, soit on emploie un dépôt discret constitué d'une série de pics ultra-brefs avec en cas limite, la distribution en double impulsion avec un délai de séparation variable.

- Un dépôt continu de l'énergie sur une échelle de temps allongée permet de relâcher le confinement du stress avec pour conséquence la limitation du mécanisme d'explosion de phase et de l'éjection de couches liquides génératrice de nanoparticules. L'ablation du matériau est dominée par le mécanisme de fragmentation qui engendre un couplage énergétique préférentiel vers la phase gazeuse.
- La mise en forme temporelle en double impulsion de l'énergie laser permet d'atteindre une excitation de la fraction de la matière éjectée sous forme gazeuse encore plus importante. La première impulsion conduit la matière dans un état fortement absorbant favorable au couplage énergétique avec la seconde impulsion. Le caractère femtoseconde du couplage étant maintenu, la diffusion thermique est peu importante et l'énergie est confinée à la surface. La matière est principalement ablatée sous forme gazeuse et la génération de nanoparticules est très faible. La température, et de façon conséquente, l'état d'ionisation à l'avant du plasma sont fortement amplifiés.

Du point de vue de l'optimisation des procédés, la mise en forme temporelle des impulsions laser ouvre de nombreuses perspectives en permettant de contrôler dans une certaine mesure le couplage de l'énergie incidente avec le matériau et, dans un second temps, de canaliser l'énergie vers les fractions liquide ou gazeuse de la matière ablatée. Les formes optimales dépendent du matériau et de l'énergie de chaque impulsion.

La procédure d'optimisation adaptative des formes temporelles avec une boucle de rétroaction basée sur l'émission optique du plasma permet d'orienter vers les formes les mieux adaptées en fonction des objectifs. L'augmentation du signal global de l'émission optique du plasma à faible énergie est un enjeu majeur pour des applications d'analyse chimique de matériau par spectroscopie de la lumière émise (LIBS). A plus haute énergie, les impulsions laser peuvent être employées pour la réalisation de couches minces. La mise en forme temporelle de ces dernières permet de contrôler la fraction de gaz et de liquide dans la matière éjectée à travers une contrainte sur l'intensité émise par les espèces ionisées relativement à celle associée aux atomes neutres. Il est même possible de favoriser l'émission d'un état d'ionisation particulier qui est soumise aux profils spatiaux de température et de densité induits dans le plasma par les différentes formes temporelles. En particulier, pour l'aluminium irradié dans un régime énergétique largement supérieur au seuil d'ablation, l'impulsion femtoseconde non mise en forme conduit à une émission des neutres importante. L'étalement continu du dépôt énergétique permet d'obtenir des conditions de températures et de densités favorables à l'émission des ions monochargés. Le couplage de l'énergie sous la forme d'un pic femtoseconde encadré par une distribution longue

bruitée favorise l'émission des ions deux fois chargés tandis que la distribution purement discrète en double impulsion produit une excitation du gaz ciblée sur les atomes de plus hauts degrés d'ionisation.

Pour conclure, cette étude permet de mettre en avant les potentialités de la mise en forme temporelle des impulsions laser femtosecondes. Dans le prolongement de ce travail, il est envisagé d'enrichir le dispositif de caractérisation du panache d'ablation par un système de spectroscopie de masse à temps de vol (MS-TOF). Les perspectives, ouvertes par l'utilisation de la procédure d'optimisation adaptative de la forme temporelle des impulsions laser basée sur un tel dispositif expérimental, sont nombreuses. Pour le domaine de l'élaboration de couches minces par ablation laser, le contrôle de la nature des espèces éjectées peut permettre de maîtriser la morphologie des films produits (contrôle de la génération des nano et micro particules ou du degré d'atomisation du panache). Par ailleurs, on peut tenter de modifier l'énergie des espèces ablatées et donc d'influencer la cristallinité des dépôts. On peut espérer changer la stoechiométrie des films élaborés en provoquant l'ablation sélective de matériaux composés. Il est aussi envisagé de contrôler la réactivité du plasma (en maîtrisant son état d'excitation et d'ionisation) pour l'élaboration de couches minces sous atmosphère résiduelle (oxydes, nitrures ...).

Des travaux sont aussi en cours à propos de la structuration de la surface d'un matériau irradié par un faisceau laser femtoseconde. En effet, une thématique spécifique concernant les ripples se développe au Laboratoire Hubert Curien. Une thèse a été initiée dans ce cadre en co-tutelle avec l'université de Cottbus pour prolonger l'étude de leur formation et développer les applications associées. Dans cette optique, l'utilisation d'une procédure d'optimisation adaptative de la forme temporelle des impulsions pourrait s'avérer féconde avec en particulier une caractérisation en temps réel de la formation des ripples.





# **Adaptive control of femtosecond laser ablation plasma emission**

M. Guillermin, C. Liebig, F. Garrelie, R. Stoian, A.-S. Loir and E. Audouard

Applied Surface Science, Volume 255, Issue 10, 1 March 2009, Pages 5163-5166.





# Adaptive control of femtosecond laser ablation plasma emission

M. Guillermin, C. Liebig, F. Garrelie\*, R. Stoian, A.-S. Loir, E. Audouard

Laboratoire Hubert Curien (UMR 5516 CNRS), Université Jean Monnet, 42000 Saint Etienne, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 7 June 2008

Received in revised form 21 July 2008

Accepted 28 July 2008

Available online 15 August 2008

### Keywords:

Femtosecond laser

Plasma

Pulse Shaping

Thin film deposition

## ABSTRACT

The influence of temporal pulse shaping on plasma plume generated by ultrafast laser irradiation of aluminum is investigated. Time resolved plasma emission spectroscopy is coupled with a temporal shaping procedure in a closed loop. The ionic emission is enhanced relative to the neutral one via an adaptive optimization strategy. The plasma emission efficiency in case of optimized and ultrashort temporal shapes of the laser pulses are compared, evidencing an enhancement of the ionization degree of the plasma plume. Simplified temporal shapes of the femtosecond laser pulses are extracted from the optimized shape and their corresponding effect on laser induced plasma emission is discussed.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Femtosecond lasers have achieved great practical interest in recent years for several applications such as precise machining, laser induced spectroscopy or biological characterization [1]. Femtosecond laser can also be used for thin film deposition of a wide variety of materials, such as diamond-like carbon [2–4], oxides [5,6], nitrides [7–9], or quasicrystals [10]. Short pulse laser irradiation has the ability to bring materials into highly non-equilibrium states and to induce rapid transformations, leading to the formation of metastable phases. Femtosecond laser ablation can drive particular thermodynamical pathways of the ablated matter close to the critical point [11,12], with influence in nanoparticles formation [13–16]. The plasma plume induced by femtosecond laser irradiation was analysed by several techniques, including time of flight analysis [2,17] or temporally resolved emission spectroscopy [18–20] and differs significantly in its kinetic properties from the plume generated by conventional ns pulses. Plasma kinetic and excitation control is a key parameter in thin films or nanoparticles synthesis, since it can improve the reactivity or the growth kinetics. A possible way to achieve higher film quality and better control of the ablation development is to regulate the interaction via spatio-temporal modification of the laser beam. Few studies were reported on the use of temporal shaped femtosecond pulses for the elaboration of thin films, mainly with double pulses for diamond-like carbon [21] or silicon

carbide [22]. Further progress was made in plasma regulation for spectroscopic application [23,24] suggesting control potential by complex pulse forms. Especially for complex interaction phenomena, pulse tailoring can be connected with feedback loops. Largely applied in femtochemistry [25], adaptive optimization techniques based on real-time pulse tailoring can open large possibilities for controlling the overall course of laser–matter interaction. Since prior knowledge of the interaction between laser and matter is not available, the relation between a particular temporally shaped pulse and the induced effects is not easily predictable. In that case, adaptive optimization procedures may deliver the most effective way to drive the systems in a defined state [11,26]. In the context of laser ablation, the use of adaptive pulse shaping has been recently reported for ion ejection efficiency [11,26,27] and for the generation of nanoparticles with tailored size [28]. Applications in spectroscopy and pulse characterization were suggested as well [29,30]. We report here on the possibility of tailoring the plasma plume by adaptive temporal shaping. The outcome has potential interest for thin films elaboration or nanoparticles synthesis.

We present preliminary results on the use of an adaptive feedback optimization procedure that adjust the laser temporal form for modulating plasma optical properties. This work is focused on the enhancement of the ionic emission with respect to the neutral emission lines of the plasma induced by laser irradiation of an aluminum sample.

## 2. Experimental setup and methods

The experimental setup is depicted in Fig. 1. A Ti:sapphire laser beam (centered at 800 nm) with 150 fs pulse duration is focused

\* Corresponding author.

E-mail address: [florence.garrelie@univ-st-etienne.fr](mailto:florence.garrelie@univ-st-etienne.fr) (F. Garrelie).



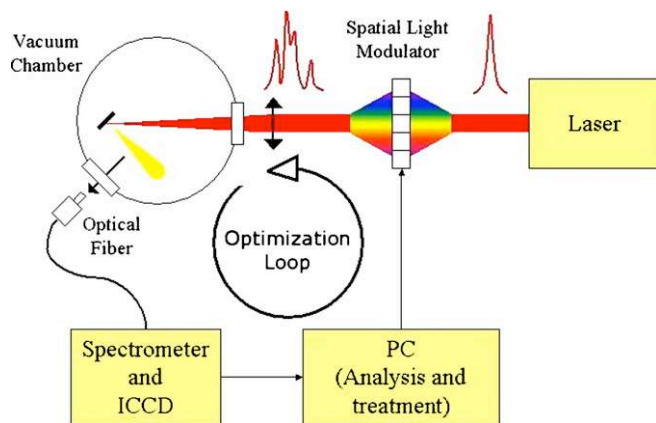


Fig. 1. Schematic description of the experimental setup.

into a vacuum chamber ( $\sim 10^{-5}$  Pa) on pure aluminum target (99.9%), generating the ablation plasma. The fluence is controlled by precise positioning of the focusing lens and set at a value of  $5.8 \text{ J/cm}^2$ , well above the ablation threshold for Al. Prior amplification, the pulses from the femtosecond oscillator are spectrally dispersed in a zero-dispersion unit and the spatially-separated frequency components pass through a pixellated liquid crystal array acting as a Spatial Light Modulator (SLM). The device allows relative retardation of spectral components, tailoring in turn the temporal shape of the pulse [31]. The programmable nature of the SLM permits its insertion in closed loops involving rapid quantification of laser interaction, allowing thus to exercise control on the experimental results of irradiation. In this respect, plasma optical emission provides the necessary feedback by evaluating the result of the laser action.

Optical emission of the plasma plume is collected through a focusing lens with an optical fiber and injected onto the entrance slit of a spectrometer/monochromator (Chromex 500 IS/SM) equipped with two different diffraction gratings, both blazed at 400 nm (300 grooves/mm and 1200 grooves/mm). An ultrafast Intensified Charge-Coupled Device (ICCD Hamamatsu Orca 12 ER) is coupled at the output of the spectrometer, allowing a minimum temporal resolution of 3 ns. In the monochromator mode, the spectrometer is connected with a photomultiplier (Hamamatsu R-928P) and a 1 mm slit is placed before the collection lens to increase the spatial resolution. This setup permits temporal

measurements of a limited spatial and spectral domain of the plasma plume. A synchronization device driven by computer is used to timely control the injection and ejection of seed pulses in and out of the amplification stages of the laser system and to trigger a delay generator (Stanford Research DG 535) which controls the camera acquisition with a temporal resolution better than 0.2 ns. All spectra reported in this article are recorded at a delay of 100 ns after the laser impact and with a time-width of 300 ns. These parameters have been chosen to maximize the acquired intensity.

This study aims to realize adaptive temporal tailoring of femtosecond pulses based on optical emission of the plasma in order to enhance the ionic population of the plasma plume with respect to the neutral one. Visible spectral lines, including the ones used to monitor ionic and neutral components of the ablated matter, are summarized in Table 1 [32,33]. We limit this study at the most intense lines. Atomic lines between 358.65 and 358.74 nm (Table 1, d) are representative of Al II population while lines at 394.40 and 396.15 nm (Table 1, e and f) give information on neutral population. The comparison of the relative intensity of these two groups of lines provides indication on the state of ionization of the ablated matter. We choose the difference between ionic and neutral lines intensity as relevant parameter (named fitness) to characterize the efficiency of a particular temporal shape to enhance the ionic population with respect to the neutral component of the plasma plume. We make the difference of ionic versus neutral lines in a given spectral range and this constitutes the quantification of the laser interaction process in a given spectral range. In order to lock up temporal shapes that maximize the fitness, we used a numerical optimization loop based on an adaptive evolutionary strategy. An initial group of arbitrary temporal shapes are chosen and tested in the experiment, while recording the irradiation results through the acquisition device. The group of corresponding spectral phase masks is ranked according to the fitness defined above. The best masks are selected, allowing to create by genetic propagators a new population that will be tested in the same way. The procedure is iteratively repeated until the convergence of the optimization loop is realized. A high number of acquisitions is needed and each acquisition is made with 15 laser shots. To ensure the stability of the experiment, the target was rotated and a new site of irradiation was sputtered before any acquisition. In all this study, temporal shapes of laser pulses are measured with a cross-correlation device. The pulse shape is determined by second order nonlinear intensity cross-

Table 1  
Evolution of studied lines with femtosecond and temporally optimized pulses (the multiplication factor is given with respect to lines intensity obtained with the short pulse)

Species	Wavelength (nm)	Multiplication factor		
		Optimized	DP 10 ps	S 6 ps
Al II (a)	281.701	2.94	1.9	2.22
Al I (b)	308.215	0.54	0.44	0.56
Al I (c)	309.271 and 309.284	0.56	0.44	0.54
Al II (d)	From 358.656 to 358.745	3.24	2.79	3.17
Al I (e)	394.401	0.54	0.4	0.5
Al I (f)	396.152	0.59	0.43	0.52
Al II (g)	466.306	3.64	3.44	3.96
Al II (h)	559.330	1.99	1.76	2.07
Al II (i)	618.157 and 618.168	0.6	0.55	0.66
Al II (j)	623.334 and 623.347	2.55	2.82	2.65
Al II (k)	624.480, 624.493 and 624.510	2.93	2.97	3.67
Al II (l)	704.206	1.87	1.85	1.48
Al II (m)	705.660	2.55	1.69	1.38
	All visible lines	0.65	0.51	0.61
	Neutral lines	0.56	0.43	0.52
	Ionic lines	2.15	1.87	2.1
	Total intensity (integrated between 200 and 800 nm)	0.76	0.67	0.76

correlation between a Fourier limited reference femtosecond pulse and the experimentally generated shaped pulse, allowing us to determine the envelope of the tailored pulse. Ex situ characterizations of ablation craters are realized with an optical profilometer and an Atomic Force Microscope (for irradiation respectively with 6 and 3 pulses).

### 3. Results and discussion

The above-described setup was used to enhance the ionic population of the plasma plume with respect to neutral species. The optimization loop leads to a shaped pulse that enhances the ionic versus neutral emission ratio in the plasma plume at a given time moment. The difference between ionic and neutrals emission intensities is used as the fitness parameter in order to reduce the noise effect on the optimization. However, in presenting the results, we have attempted to describe the pulse shaping effect on the emission spectrum using the ratio of line intensities generated by temporally shaped, respectively direct short pulse laser irradiation. The comparison between the intensity of atomic and ionic lines chosen for optimization under the femtosecond pulse (short pulse SP) and the optimized pulse (OP) is given in Fig. 2. Integrated intensity corresponding to Al II is augmented by a factor 3.24 while intensity of Al I is reduced by 1.76. The temporal shape of the optimized pulse is depicted in Fig. 3 with the behavior of the fitness during the optimization run given on the inset. The result of the optimization represents an improved shape that the adaptive loop is able to provide with respect to the demanded request on augmentation of ionic spectral emission. It consists of a series of femtosecond pulses separated by 1–2 ps distributed on an envelop of 6 ps. The ps elongation suggests a change in the heating conditions. We also evaluate the amount of ablated matter in each case by measuring the volume of ablation craters and no significant differences are observed between SP and OP. Additionally, we perform measurements of the temporal dynamics of the concerned lines using a photomultiplier device. No temporal shift of the maximum plasma emission lines or additional retardation is observed. This indicates that the observed changes in the plasma emission spectrum are directly related to the behavior of electron occupation number for each atomic level. Effects observed on chosen lines for optimization are also visible for other lines. A summary of changes is given in

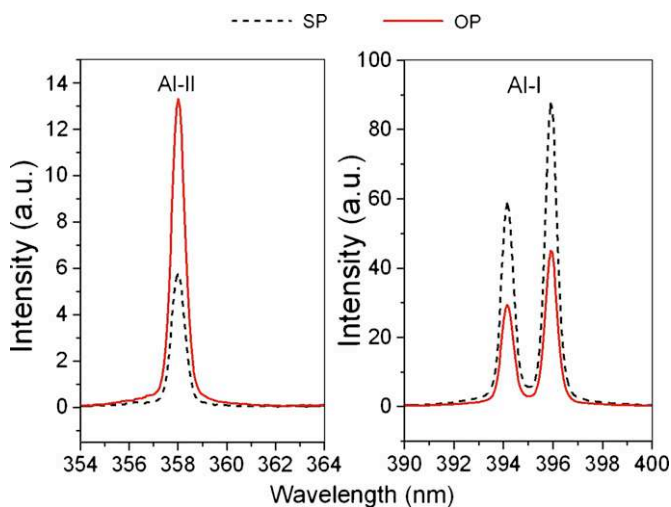


Fig. 2. Evolution of lines chosen for optimization with short pulse (SP) and optimized pulse (OP).

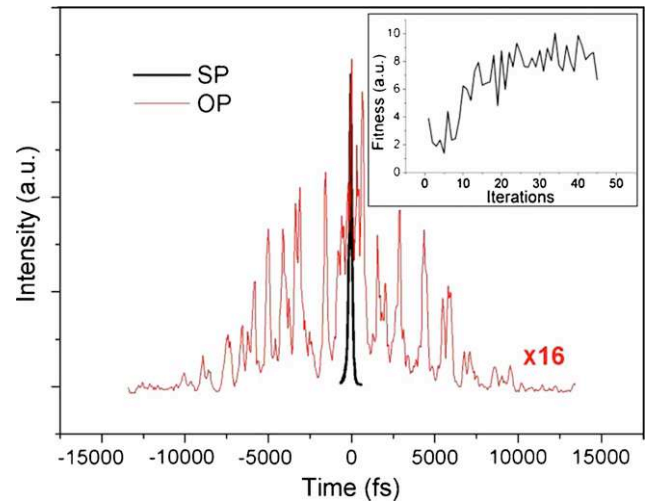


Fig. 3. Temporal shapes of short and optimized pulses (cross-correlation traces). Inset: Fitness behavior during the optimization.

Table 1. The observed neutral lines are all reduced by a factor close to 2 when the optimized pulse is applied. Ionic lines intensities are all augmented except the Al II line corresponding to the highest level accessible by our measurements device (Table 1, i). The intensity of this line is reduced by a factor 1.66. Finally, we observe that the integrated intensity of the whole spectrum between 200 nm and 800 nm corresponding to the acquisition at a delay of 100 ns after the laser impact and with a width of 300 ns is reduced by a factor 1.32.

To provide a better understanding of the optimization results, we have attempted to simplify the form of irradiation pulse according to features observed in the optimized pulse. The analysis of the optimized shape allows extracting two particular shapes: a double pulse (DP) with delay of 10 ps and a long pulse (LP) with a temporal width of 6 ps (Fig. 4a and b). The corresponding effects on plasma emission are summarized in Table 1. The double pulse is the most efficient to reduce the intensity of the neutral lines chosen for the optimization, while the long pulse is the best shape to enhance the used ionic lines. This can be speculatively explained by a shielding effect [34] because the delay between the two pulses is longer than electron phonon coupling time for aluminum (few ps [35]). Total emission of the plasma in the 200–800 nm spectral range is the same when optimized or long pulses are applied, while it is reduced with the double pulse irradiation. To analyse the effect of pulse separation, we observe plasma emission with double pulses with delay of 5.5 and 14 ps and with long pulses of 5.4 and 6.3 ps durations. The intensity of 358.73 nm ionic lines is maximum for the double pulses with delay of 10 ps and long pulse of 6 ps and the intensity of 394.4 nm neutral line present a minimum for the stretched pulse of 6 ps duration.

The double pulse shape improves the fitness of the optimization through a reduction of the neutral species in the plasma while the long pulse leads to an augmentation of the ionic species emission and allows producing a higher total emission of the plasma. This could evidence a competition process in the yield of optical plasma emission between re-heating of the plasma with double pulses separated by a delay longer than the electron-phonon coupling time and enhancement of the amount of ablated matter determined by the irradiation with the long pulse. Further experiments are planned to elucidate mechanisms involved in plasma optical response in solid matter ablated by temporally shaped femtosecond pulses.

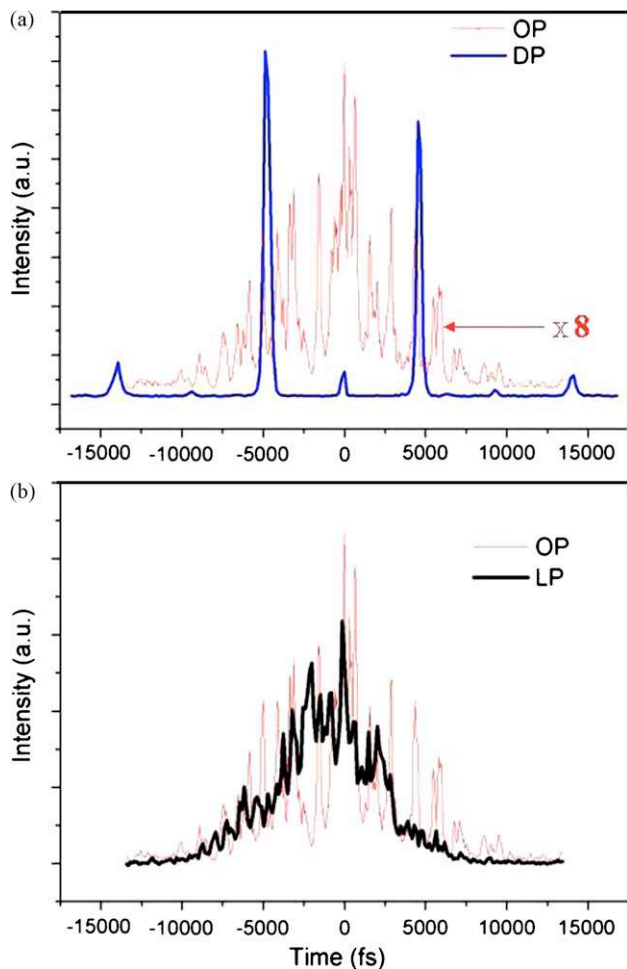


Fig. 4. Simplified temporal shapes derived from the optimized pulse (a) double pulse (DP) with a delay of 10 ps and (b) long pulse (LP) of 6 ps duration.

#### 4. Conclusion

In this study, we show the possibility to achieve control on the plasma optical response by material irradiation with temporally shaped femtosecond pulses. We applied an adaptive optimization loop to lock up temporal shapes fulfilling user-designed constraints on plasma optical emission. The pulses that improved the ionic versus neutral emission show a structured temporal form extending on several ps. Laser energy deposition with series of femtosecond pulses leads to a reduction of the neutral species emission while energy deposition in the picosecond timescale augments the ionic emission and allows an enhancement of the global emission of the plasma plume.

#### Acknowledgment

The financial support of ANR is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] F. Dausinger, F. Lichtner, H. Lubatschowski, *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications, Topics in Applied Physics*, Vol. 96, Springer, 2004.
- [2] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta, P.P. Pronko, *J. Appl. Phys.* 86 (4) (1999) 2281.
- [3] P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchik, M.D. Perry, W. McLean, *Appl. Phys. A* 69 (Suppl.) (1999) S347.
- [4] F. Garrelie, A.S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, P. Laporte, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 306.
- [5] M. Okoshi, K. Higashikawa, M. Hanabusa, *Appl. Surf. Sci.* 154–155 (2000) 424.
- [6] J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J.C. Loulergue, J. Etchepare, *J. Appl. Phys.* 91 (2) (2002) 690.
- [7] Z. Zhang, P.A. VanRompay, J.A. Nees, R. Clarke, X. Pan, P.P. Pronko, *Appl. Surf. Sci.* 154–155 (2000) 165.
- [8] C.R. Luculescu, H. Miyake, S. Sato, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 499.
- [9] S. Geretovszky, Z. Kantor, T. Szörényi, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 547.
- [10] R. Teghil, L. D'Alessio, A. Santagata, M. Zaccagnino, D. Ferro, D.J. Sordelet, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 307.
- [11] J.P. Colombier, P. Combis, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, E. Audouard, R. Stoian, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 224106.
- [12] M.E. Povarnitsyn, T.E. Itina, M. Sentis, K.V. Khishchenko, P.R. Levashov, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 235414.
- [13] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, Y. Lereah, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 144119.
- [14] S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, X. Wang, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 033406.
- [15] S. Barcikowski, A. Hahn, A.V. Kabashin, B.N. Chichkov, *Appl. Phys. A* 87 (2007) 47.
- [16] S. Amoroso, R. Bruzzese, X. Wang, N.N. Nedialkov, P.A. Atanasov, *Nanotechnology* 18 (2007) 145612.
- [17] P.P. Pronko, Z. Zhang, P.A. Van, Rompay, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 492.
- [18] F. Claeysens, M.N.R. Ashfold, E. Sofoulakis, C.G. Ristoscu, D. Anglos, C. Fotakis, *J. Appl. Phys.* 91 (9) (2002) 6162.
- [19] D. Grojo, J. Hermann, A. Perrone, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 063306.
- [20] S. Amoroso, R. Bruzzese, M. Vitiello, N.N. Nedialkov, P.A. Atanasov, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 044907.
- [21] N. Jegenyes, Z. Toth, B. Hopp, J. Klebniczki, Z. Bor, C. Fotakis, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4667.
- [22] C. Ristoscu, G. Socol, C. Ghica, I.N. Mihailescu, D. Gray, A. Klini, A. Manousaki, D. Anglos, C. Fotakis, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4857.
- [23] A. Assion, M. Wollenhaupt, L. Haag, F. Mayorov, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter, U. Kutschera, T. Baumert, *Appl. Phys. B* 77 (2003) 391.
- [24] T. Gunaratne, M. Kangas, S. Singh, A. Gross, M. Dantus, *Chem. Phys. Lett.* 423 (2006) 197.
- [25] R.S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* 68 (10) (1992) 1500.
- [26] R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, N.M. Bulgakova, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, M. Spyridaki, E. Koudoumas, P. Tzanetakis, C. Fotakis, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 124105.
- [27] H. Dachraoui, W. Husinsky, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 107601.
- [28] R. Hergenröder, M. Miclea, V. Hommes, *Nanotechnology* 17 (2006) 4065.
- [29] R. Ackermann, E. Salmon, N. Lascoux, J. Kasparian, P. Rohwetter, K. Stelmaszczyk, S. Li, A. Lindinger, L. Wöste, P. Béjot, L. Bonacina, J.-P. Wolf, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 171117.
- [30] V.V. Lozovoy, B. Xu, Y. Coello, M. Dantus, *Optics Express* 16 (2) (2008) 592.
- [31] A.M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (5) (2000) 1929.
- [32] A.R. Striganov, N.S. Sventitskii, *Table of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, Ili/Plenum, New York, Washington, 1968.
- [33] N.I.S.T. internet database.
- [34] A. Semerok, C. Dutouquet, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 501.
- [35] N.N. Nedialkov, P.A. Atanasov, S. Amoroso, R. Bruzzese, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7761.

# Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation

M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard and H. Soder

Applied Surface Science Volume 253, Issue 19, 31 July 2007, Pages 8075-8079.





# Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation

M. Guillermin<sup>a,1</sup>, F. Garrelie<sup>a,1</sup>, N. Sanner<sup>a,1</sup>, E. Audouard<sup>a,\*</sup>, H. Soder<sup>b,2</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation (L.T.S.I.) UMR CNRS 5516, 18 Rue Benoît Laurus - Batiment F, 42000 Saint-Etienne, France

<sup>b</sup>Impulsion SAS, 12 rue Barrouin, 42000 Saint-Etienne, France

Available online 25 February 2007

## Abstract

Femtosecond surface structure modifications are investigated under irradiation with laser pulses of 150 fs at 800 nm, on copper and silicon. We report sub-wavelength periodic structures formation (ripples) with a periodicity of 500 nm for both materials. These ripples are perpendicular to the laser polarization and can be obtained with only one pulse. The formation of these ripples corresponds to a fluence threshold of 1 J/cm<sup>2</sup> for copper and 0.15 J/cm<sup>2</sup> for silicon. We find several morphologies when more pulses are applied: larger ripples parallel to the polarization are formed with a periodicity of 1 μm and degenerate into a worm-like morphology with a higher number of pulses. In addition, walls of deep holes also show sub-wavelength and large ripples.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Ripples; Morphology; Laser

## 1. Introduction

Research in laser-induced surface structuring is a very active field since more than 30 years. Periodic surface structures, named ripples, were first reported by Birnbaum [1]. Further experimental studies [2–4] suggest that ripples are a universal phenomenon appearing for a wide range of wavelength and pulse duration and a large variety of materials. The recent use of ultra short laser pulses for laser micro-processing leads also to regular structures both at the materials surfaces and in the bulk. Ripples are found with a static beam [5–17], but also with a scanning beam [18].

A theoretical model for ripples formation was proposed in 1982 [2,19]. The main mechanism in this case is a modulation of the deposited energy due to interferences at the air-material (or vacuum-material) interface between laser beam and matter polarization associated with laser-induced surface excitation. The surface is modified during the pulse, according to the electromagnetic field interference patterns and to the evolution

of the surface induced by this field. If several pulses are applied, the surface morphology is different from one pulse to the next one. There are two main parts in the surface evolution treatment: the evolution during the pulse, usually named intra-pulse feedback mechanism and the evolution from pulse to pulse, called inter-pulse mechanism. The interference patterns are given by the so-called “general surface scattering” (GSS) model from the incident laser field and the profile of the surface. According to this description, wavelengths of ripples are predicted to be  $\Lambda = \lambda / (1 \pm \sin \theta)$  and  $\Lambda = \lambda / (n \pm \sin \theta)$  (with  $\lambda$  laser wavelength,  $n$  the refractive index of the irradiated material and  $\theta$  is the incidence angle of laser beam). These predictions are in good agreement with experimental observations up to nanosecond pulse duration. In previous results with femtosecond pulses, morphology presenting unpredicted behaviour is reported [20] suggesting the implication of other processes. A mechanism of Coulombian explosion followed by surface relaxation by self-organization is proposed to explain formation of these new structures for fluences below the ablation threshold [20–22].

In this work, we developed a systematic study of surface structures formation with static femtosecond laser pulses. We realize irradiations on silicon and copper with different laser fluences ( $F$ ) and pulses number ( $N$ ). Fluences are chosen around the ablation thresholds. The large range of investigation

\* Corresponding author. Tel.: +33 477 91 57 80; fax: +33 477 91 57 81.

E-mail address: [Eric.Audouard@univ-st-etienne.fr](mailto:Eric.Audouard@univ-st-etienne.fr) (E. Audouard).

<sup>1</sup> Tel.: +33 477 91 57 80; fax: +33 477 91 57 81.

<sup>2</sup> Tel.: +33 477 92 69 10; fax: +33 477 91 01 99.



in fluences and pulses number allow following the evolution of surface structures morphologies. In particular, we have evidenced a new class of ripples emerging with an irradiation of only one pulse, which was never shown.

## 2. Experimental

We perform the experiment on silicon wafer and on pure copper sample (99.999%). The copper sample is polished with diamond powder until  $1\ \mu\text{m}$  particle's size. The silicon wafer surface has a standard commercial rugosity. A defect free surface is used to limit the risk of structures formation induced by surface defects seeding.

The laser source is a femtosecond chain delivering 150 fs pulses centered at 800 nm with a repetition rate of 5 kHz. The experimental setup is depicted on Fig. 1. The number of pulses is programmable (from 1 to 50,000) using a Pockel cell control. The laser power is tuned by using a half-wave plate and a polarizer. The laser beam is focused with a convergent lens ( $f' = 50.8\ \text{mm}$ ). The irradiation of samples is realized in the image plan of a diaphragm of radius  $r = 3.230\ \text{mm}$  providing a spot radius of  $75\ \mu\text{m}$ . We use a three-axis translation device driven by computer to get a precise positioning of samples.

We realize series of laser shots with different number of pulses  $N$  (1–50,000) and fluences  $F$ . There is no temporal overlapping between pulses. We irradiate silicon from  $0.02$  to  $1.02\ \text{J}/\text{cm}^2$  and copper from  $0.11$  to  $1.02\ \text{J}/\text{cm}^2$ . Thus, we produce two matrices of laser shots on copper and silicon.

The surface morphology is determined from SEM images. Most of the pictures shown in the following figures concern a zone smaller than the total irradiated zone. The laser beam polarization direction is represented by white arrows on the figures.

## 3. Results

Surface studies of silicon and copper samples by SEM imaging reveal several different structures.

First, we find two classes of regular structures on Cu and Si consisting in linear ripples. They present two different periodicities of  $500\ \text{nm}$  and  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$  (Fig. 2). In the following,

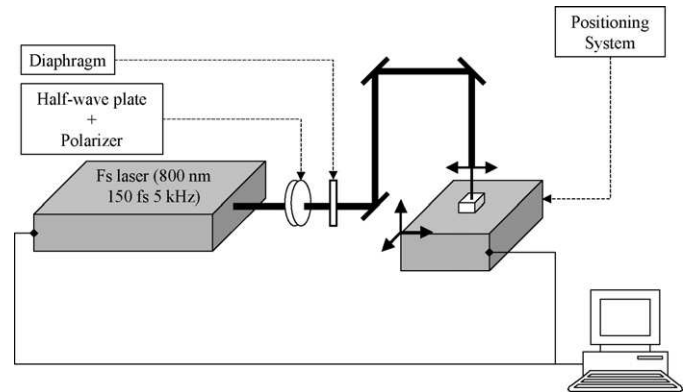


Fig. 1. Experimental device.

these types of ripples will be called respectively “Type 1” and “Type 2”. Moreover, ripples of Type 1 are perpendicular to the direction of the polarization of the laser beam while Type 2 presents structures along the polarization.

We also observe on Cu and Si the formation of structures with many bifurcations, which could be called “Type 3” (Fig. 3). It is a “worm-like” morphology presenting a typical length between two bifurcations of about  $2\ \mu\text{m}$ .

We investigated also the drilling morphologies obtained by a higher number of pulses (Fig. 4). We found in this case structures of Type 1 on the walls of the drilling on both Cu and Si samples. The above-presented structures coexist with others. We observed ripples-like structures, labelled “Type 4” or “side ripples”, oriented in the direction of the drilling (Fig. 4). They are more pronounced with the laser's polarization parallel to the wall surface.

Type 1 is formed no matter fluence is used, if a sufficient pulses number is applied (until 100 pulses for silicon). With fluences about  $1\ \text{J}/\text{cm}^2$  on copper and beyond  $0.15\ \text{J}/\text{cm}^2$  on silicon, even one pulse leads to formation of Type 1 structures. We find Type 2 on copper for all fluences but exclusively at 100 pulses and on silicon between 6 and 100 pulses for low fluences. Type 3 is produced on silicon with low fluence for 100 pulses and on copper with moderate fluence and  $N$  near or beyond 1000 pulses. Type 4 is found on Cu and Si samples with  $N$  about or superior to 10000 pulses.

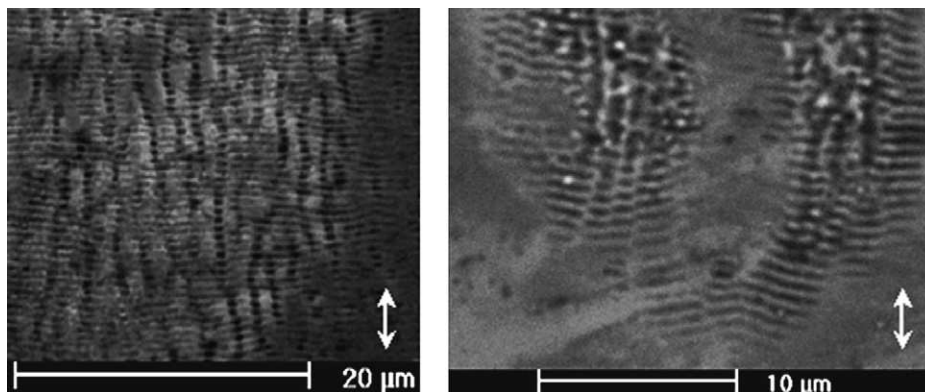


Fig. 2. Structures of Types 1 and 2 (on the left) on Cu with 100 pulses of  $0.51\ \text{J}/\text{cm}^2$  and (on the right) on Si with 4 pulses of  $0.11\ \text{J}/\text{cm}^2$ . Laser polarization is vertical.

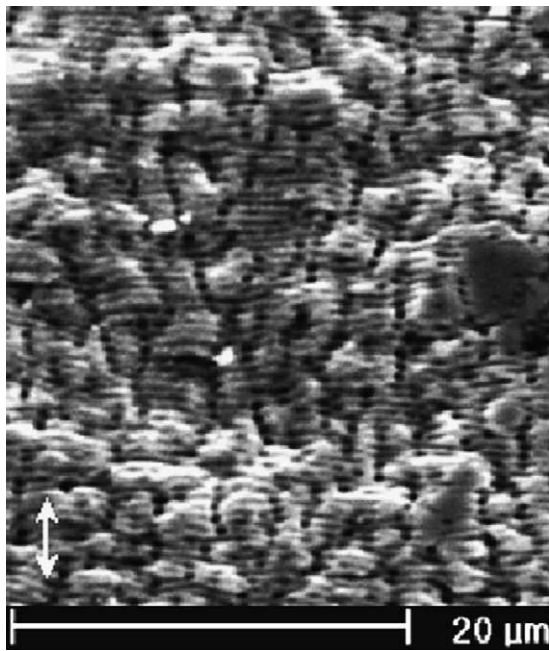


Fig. 3. Surface structure of Type 3 on Cu after ablation with 1000 pulses of  $0.11 \text{ J/cm}^2$  laser fluence (Type 2 is also visible).

#### 4. Discussion

Several different structures are obtained by femtosecond irradiation on copper and silicon.

The interpretation of periodic structures formation using the GSS model and intra- and inter-pulse feedback [19] is in good agreement with experimental observation until pulse duration in the nanosecond range [1,3]. In the following, we will refer as “the classical interpretation” this explanation. As mentioned above, the use of sub-picosecond laser system brings new observation which cannot be predicted with the classical interpretation. All experiments are realized at normal incidence ( $\theta = 0$ ) and should produce ripples with  $\Lambda = \lambda$  and  $\Lambda = \lambda/n$  (with  $n$  the refractive index) if the classical interpretation is valid. Both previous femtosecond experiments and our observations on Cu and Si are not in agreement with GSS model prediction [6,8,10,11,14,16,22]. Experiments performed by Reif and co-workers [20–22] have shown that interference process between laser beam and reflected surface wave does not explain ripples formation in the case dielectric materials with low fluence femtosecond pulses.

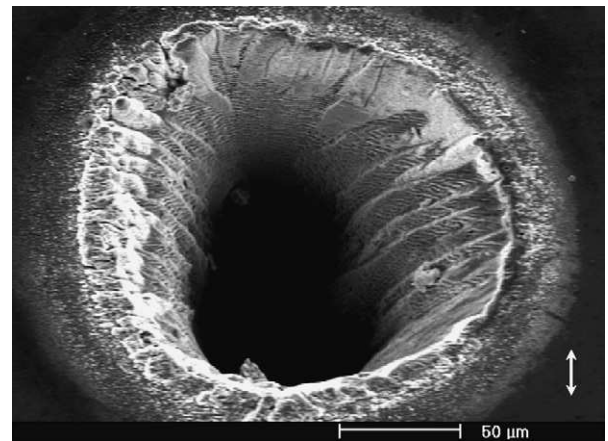


Fig. 4. Ripples of Types 4 and 2 (on the walls of the drilling) with 50,000 laser pulses of  $1.02 \text{ J/cm}^2$  laser fluence. Laser polarization is vertical.

The classical interpretation is also based on feedback mechanism. In the case of femtosecond irradiation, an intra-pulse feedback can be excluded because the surface is not modified during the pulse. Inter-pulse mechanism could occur in the formation of sub-wavelength ripples if several pulses are applied, but we observe the ripples formation on Si and Cu for only one pulse. On Si, for instance, with one pulse of  $0.23 \text{ J/cm}^2$ , fine ripples (Type 1) appear perpendicular to the laser polarization direction (Fig. 5).

The formation of these structures with one pulse corresponds to a threshold in fluence ( $F_{\text{mono}}$ ) located around  $1 \text{ J/cm}^2$  for copper and between  $0.11$  and  $0.23 \text{ J/cm}^2$  for the silicon as we can see by comparison between the pictures of Fig. 5 on the left and at the centre where Type 1 is not yet visible. So, the threshold fluence for Si can be estimated as being around  $0.15 \text{ J/cm}^2$ . Moreover, the Type 1 is formed with two pulses of  $0.11 \text{ J/cm}^2$  on silicon (Fig. 5 on the right). The second pulse leads to the formation of these fine ripples. This implies that there is also a threshold in pulses number ( $N_{\text{mono}}$ ), vanishing when  $F \geq F_{\text{mono}}$ . We report the observation of Type 1 superimposed on Type 2 (Fig. 2) and on Type 4 (Fig. 4) with a large number of pulses. We suggest that, on one hand, the most part of energy induces the Type 2 (or Type 4), and on the other hand the last pulses (or the last pulse if  $F \geq F_{\text{mono}}$ ) lead to the re-impression of Type 1. The fluence involved in the Type 1 formation could be roughly estimated as the fluence threshold for single-pulse formation. The spatial periodicity of the Type 1 is always the same whatever fluence and number of pulses (Fig. 6).

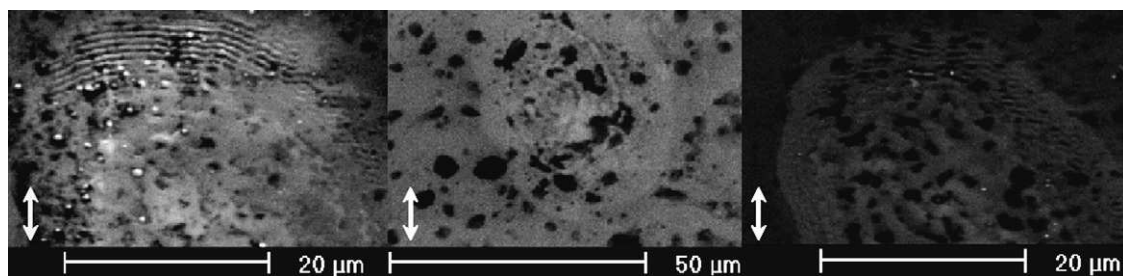


Fig. 5. On the left: Surface structures of Type 1 appearing on Si with one single laser pulse of  $0.23 \text{ J/cm}^2$  laser fluence. At the centre: Surface of Si after one single pulse of  $0.11 \text{ J/cm}^2$  laser fluence. On the right: Surface structures of Type 1 appearing on Si with two pulses of  $0.11 \text{ J/cm}^2$  laser fluence.



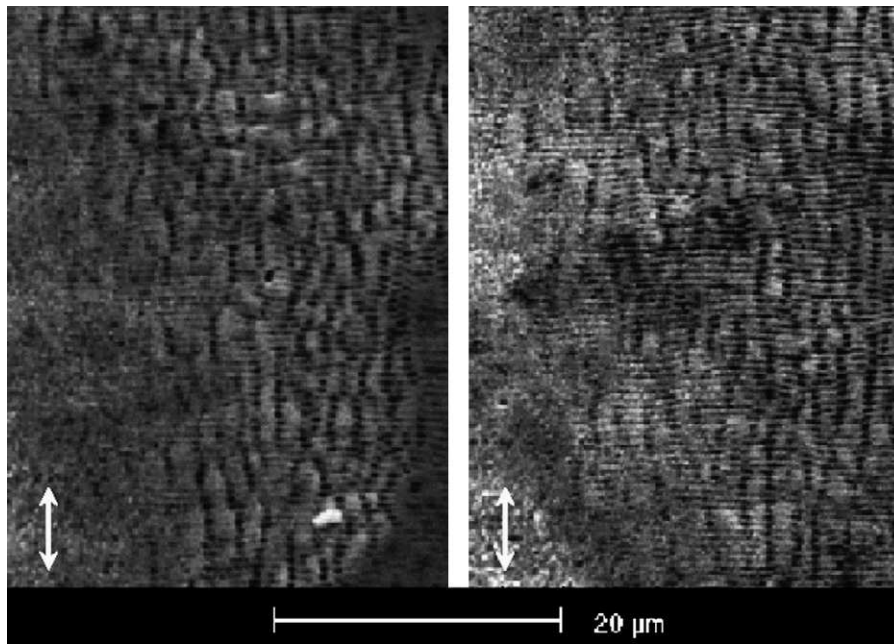


Fig. 6. Type 2 on Cu with 100 pulses of  $0.34 \text{ J/cm}^2$  (on the left) and  $0.57 \text{ J/cm}^2$  (on the right).

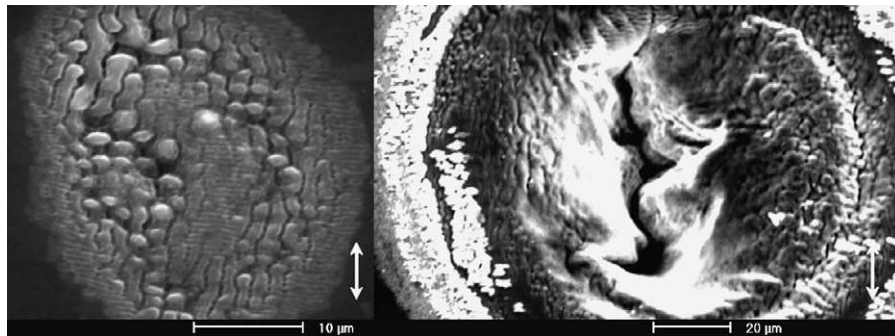


Fig. 7. Collapse of the surface on Si with 100 pulses of  $0.02 \text{ J/cm}^2$  (on the left) and on Cu with 1000 pulses of  $0.45 \text{ J/cm}^2$  (on the right).

A particular mechanism could be regarded to explain the formation of these single-pulse structures (Type 1), Coulombian explosion followed by self-organization [20–22]. This hypothesis explain the formation of sub-wavelength ripples on dielectrics with a relatively large pulses number of fluences below the ablation threshold [22]. Since Coulombian explosion is not very efficient for metals [23], explanation similar to the modulation of the deposited energy by laser-induced matter polarization of GSS model could be considered with modification related to the irradiation in the femtosecond regime. Surface plasmon polariton (SPP) could also deposit the electromagnetic energy by localization due to surface corrugation [24,25].

We note that the Type 1 is not formed when the surface collapses and begins to be drilled (Fig. 7). The surface becoming too disordered to allow SPP excitation, single-pulse structures would not appear. Although the explanation of these fine ripples formation remains unclear, we give evidence of a new class of periodic structures, single-pulse ripples in addition of multi-pulse structures with more classical characteristic length (Types 2–4).

Type 3 seems to be an evolution of the Type 2, with strips of Type 2 degenerating in conglomerates. We suppose a loss of order of the Type 2 which give the Type 3. Type 4 is thought to be an evolution of Type 3. Ablation follows the shape of Type 3 with same characteristic lengths. We see in Fig. 8 the evolution from Types 2 to 4. From Types 2 to 3, there is a loss of order. On the contrary, between Types 3 and 4, a process of conservation of Type 3 morphology (on the walls parallel to the laser beam polarization) should be involved.

In multi-pulses irradiation, an inter-pulse feedback mechanism could explain the evolution above mentioned [26] with the subsequent increase of the structures complexity. Side ripples [15,27] seems to be related to surface ripples, but linking mechanisms remain unclear.

We also notice that characteristic length of all the structures are not dependant in fluence and pulse number. When  $F$  and  $N$  correspond to the formation of one particular type (2, 3 or 4), morphology do not change. For example (Fig. 6), the spatial periodicity of the Type 2 is the same with  $0.34 \text{ J/cm}^2$  and with  $0.57 \text{ J/cm}^2$ , both for 100 pulses. We can suppose that fluence  $F$  and pulses number  $N$  are not key parameters which could

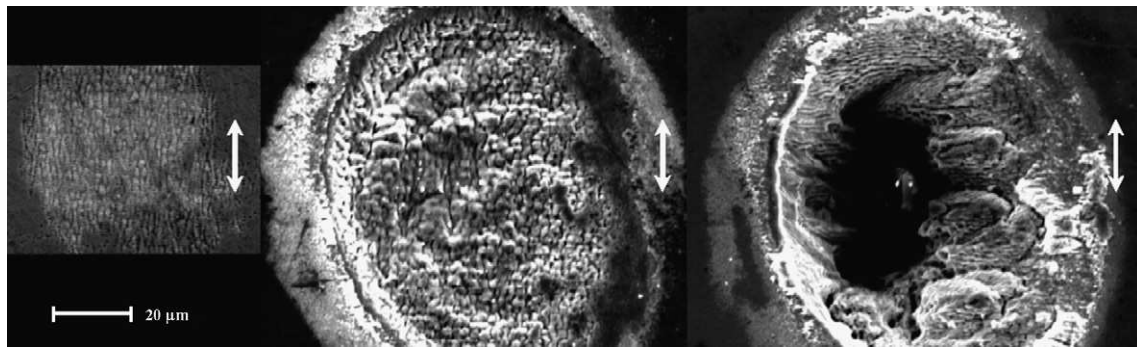


Fig. 8. Evolution of the structures with the pulse number on Cu with  $0.11 \text{ J/cm}^2$  and (from left to right) 100, 1000, 50,000 pulses (Type 4 is visible on the left side of the drilling).

change the observed morphology for one particular structure. Nevertheless, the type of structure formed by laser–matter interaction is directly related to  $F$  and  $N$ . Thus, we assume that the onset of the different involved mechanisms of structures formation is strongly correlated with fluences and pulse number.

## 5. Conclusions

In this article, we give evidence of the formation of several different surface structures by femtosecond laser irradiation of copper and silicon below or near the ablation threshold. The main observation is the formation of sub-wavelength periodic surface structures with only one pulse on Si and Cu.

We observe fine ripples perpendicular to the laser polarization (with spatial wavelength of  $500 \text{ nm}$ ). These single-pulse structures are related to a threshold in fluence ( $F_{\text{mono}}$ ) of  $1.02 \text{ J/cm}^2$  for copper and between  $0.11$  and  $0.23 \text{ J/cm}^2$  for silicon. There is also a threshold in pulses number ( $N_{\text{mono}}$ ) if fluence is below  $F_{\text{mono}}$ . The classical interpretation based on interference between the laser beam and laser-induced matter polarization with inter- and intra-pulse feedback mechanism is unable to explain those ripples formation. It could become relevant with suited modification in order to take into account mechanisms particular to laser–matter interaction in the femtosecond regime.

The second part of our observations concerns structures formed with several pulses. We obtain three different morphologies in multi-pulse femtosecond irradiation. Each of these structures is formed successively when the number of pulses is increased. We note that the complexity of the surface morphology increases with fluence and pulses number. Large ripples (with spatial wavelength about  $1 \mu\text{m}$ ) parallel to the laser polarization are the first multi-pulse structures to be formed. These structures degenerate in a worm-like pattern (bifurcation length around  $1 \mu\text{m}$ ) with a larger number of pulses. For a very high pulses number ( $\sim 10,000$ ), the sample is drilled and ripples of  $1 \mu\text{m}$  are formed on the walls. Comprehension and control of the formation of these side ripples are necessary to improve micro-machining quality.

We also suggest that the onset of mechanism associated with each particular type of multi-pulse structure can be controlled by an appropriate selection of laser parameters, fluence  $F$  and

pulse number  $N$ . Indeed, characteristic lengths of structures do not change with  $F$  and  $N$ , but structures appear or disappear depending on  $F$  and  $N$ .

Further works are in progress to clarify mechanisms and used models of surface structures formation. It will be useful to study the effect on the ripples formation of a non-normal incidence and of an index variation.

## References

- [1] M. Birnbaum, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3688.
- [2] H.M. van Driel, J.E. Sipe, J.F. Young, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1955.
- [3] J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, J.E. Sipe, Phys. Rev. B 27 (1983) 1155.
- [4] J.F. Young, J.E. Sipe, J.S. Preston, H.M. van Driel, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 261.
- [5] J. Krüger, W. Kautek, Appl. Surf. Sci. 96–98 (1996) 430.
- [6] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wähmer, E.E.B. Campbell, Appl. Surf. Sci. 120 (1997) 65.
- [7] H. Varel, M. Wähmer, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, E.E.B. Campbell, Appl. Surf. Sci. 127–129 (1998) 128.
- [8] J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner, S. Sartania, C. Spielmann, F. Krausz, Appl. Surf. Sci. 127–129 (1998) 892.
- [9] M. Henyk, N. Vogel, D. Wolframm, A. Tempel, J. Reif, Appl. Phys. A 69 (1999) S355.
- [10] S. Baudach, J. Bonse, W. Kautek, Appl. Phys. A 69 (1999) S395.
- [11] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner, Appl. Phys. A 74 (2002) 19.
- [12] F. Costache, M. Henyk, J. Reif, Appl. Surf. Sci. 186 (2002) 352.
- [13] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1703.
- [14] A. Borowiec, H.K. Haugen, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4462.
- [15] C. Föhl, F. Dausinger, in: Proceedings of SPIE, vol. 5063, 2003, p. 346.
- [16] P. Rudolph, W. Kautek, Thin Solid Films 453–454 (2004) 537.
- [17] J. Bonse, M. Munz, H. Sturm, J. Appl. Phys. 97 (2005) 013538.
- [18] Wagner R., Gottmann J., Horn A., Kreutz E.W., Appl. Surf. Sci., in press.
- [19] J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, Phys. Rev. B 27 (1983) 1141.
- [20] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S.V. Pandelov, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 891.
- [21] F. Costache, M. Henyk, J. Reif, Appl. Surf. Sci. 208–209 (2003) 486.
- [22] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, J. Reif, Appl. Phys. A 79 (2004) 1429.
- [23] R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I.V. Hertel, N.M. Bulgakova, E.E.B. Campbell, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 097603.
- [24] A.A. Maradudin, I. Simonsen, T.A. Leskova, E.R. Méndez, Physica B 296 (2001) 85.
- [25] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Nature 424 (2003) 824.
- [26] A. Barborica, I.N. Mihailescu, V.S. Teodorescu, Phys. Rev. B 49 (1994) 8385.
- [27] N. Sanner, N. Huot, E. Audouard, C. Larat, P. Laporte, J.P. Huignard, Appl. Phys. B 80 (2005) 27.



---

## Table des figures

---

1.1	Repère géométrique associé à la cible irradiée (l'origine est choisie au centre de la zone irradiée). . . . .	8
1.2	Graphique extrait de [38] illustrant la simulation de l'évolution des températures électronique $T_e$ et ionique $T_i$ induites par une impulsion ultra-courte ( $\tau \sim 150$ fs) sur une cible de cuivre. . . . .	10
1.3	Photographie du plasma d'ablation d'une cible de nickel induit par des impulsions femtosecondes de fluence laser $0.8 \text{ J/cm}^2$ pour deux délais (65 ns à gauche et 5.5 $\mu\text{s}$ à droite) issue de [68]. . . . .	12
1.4	Diagramme de phase typique extrait de [71] avec en noir, la ligne binodale en traits pleins et la ligne spinodale en traits pointillés. Le point critique C est marqué par une croix. Les flèches représentent différentes trajectoires thermodynamiques de la matière. . . . .	13
1.5	(a) Résultat de la simulation de dynamique moléculaire de Perez et Lewis (extraite de [51]) avec la matière non-ablatée en I et les différents produits de l'ablation lorsque l'on s'éloigne de la surface (II, III puis IV). (b) Tracé de la vitesse d'expansion de la matière en fonction de l'entropie et de la densité (extrait de [78]).	16
2.1	Source laser femtoseconde . . . . .	28
2.2	Schéma de principe de l'amplificateur multi-passage. . . . .	30
2.3	Schéma de principe de l'amplificateur régénératif. . . . .	30
2.4	Configuration du <i>MASTERCLOCK</i> . . . . .	32
2.5	Configuration 4f du dispositif de mise en forme. . . . .	34
2.6	Schéma d'une cellule du SLM. . . . .	35
2.7	Schéma de fonctionnement du corrélateur d'intensité en configuration non-linéaire. M1 miroir pour l'auto-corrélation. M2 miroir pour la cross-corrélation. . . . .	37
2.8	Géométrie du réacteur d'interaction. . . . .	39

2.9	Exemple d'étalonnage de la taille du spot laser en fonction de la position de la lentille de focalisation $D$ . . . . .	41
2.10	Distribution radiale de la fluence. . . . .	42
2.11	Exemple d'évaluation la surface du faisceau laser sur une cible d'aluminium. . . . .	43
2.12	Illustration du dispositif de collection de la lumière émise par le panache d'ablation. . . . .	45
2.13	Schéma de principe du dispositif d'acquisition. . . . .	48
2.14	A gauche, efficacité quantique de la caméra. A droite, spectre d'émission de l'écran de phosphore employé dans notre montage (P-43). . . . .	51
2.15	Courbes d'efficacité des différents éléments de la chaîne d'acquisition. . . . .	51
2.16	Courbes des facteurs d'efficacité de la chaîne d'acquisition pour les deux réseaux, 300 traits par mm à 422 nm (réseau 1) et 1200 traits par mm (réseau 2). . . . .	52
2.17	Principe d'un algorithme génétique . . . . .	58
3.1	Spectre typique de l'émission optique du plasma d'aluminium généré par des impulsions femtosecondes ( $\sim 150$ fs) de fluence laser $5.8 \text{ J/cm}^2$ ( $N = 15$ , $t_{acq} = 100$ ns et $\delta t = 300$ ns). . . . .	68
3.2	Diagrammes Grotrian illustrant les transitions dont l'émission est détectée par le dispositif expérimental. . . . .	70
3.3	Graphique représentant l'intensité normalisée des raies à 308.21 et 394.40 nm d'atomes d'aluminium neutres (c) et (j) et le groupe (e) de transitions ioniques centré à 358,7 nm en fonction de la fluence laser. . . . .	73
3.4	(I) et (II) Photographies de l'émission optique (dans le domaine visible) du plasma 300 ns après l'irradiation pendant 100 ns avec respectivement 50 impulsions d'environ $1 \text{ J/cm}^2$ et 10 de $5.2 \text{ J/cm}^2$ . La position de la surface est marquée par une ligne blanche. (III) Distributions angulaires normalisées de l'intensité à 10 mm du point d'irradiation dans les deux configurations (I et II). . . . .	74
3.5	Evolution de la distribution des nanoparticules en fonction de la fluence (images MEB de grossissement 8000). . . . .	76
3.6	Exemple d'impulsions mises en forme mesurées par cross-corrélation avec en (I) une impulsion étirée de durée $\tau \approx 540$ fs et en (II) une double impulsion avec un délai $\Delta t \approx 2.8$ ps. . . . .	78
3.7	Graphiques représentant l'intensité normalisée des raies (j) et (k) à 394.40 et 396,15 nm d'atomes Al-I et le groupe (e) de transitions ioniques Al-II ( $\sim 358$ nm) en fonction de la mise en forme temporelle des impulsions et de la fluence (impulsions étirées temporellement (I) à $3.8 \text{ J/cm}^2$ , (III) $10.9 \text{ J/cm}^2$ et doubles impulsions (II) à $3.8 \text{ J/cm}^2$ , (IV) $10.9 \text{ J/cm}^2$ ). . . . .	79
3.8	Evolution de l'intensité des raies d'Al-I à 394.4 nm (j) et d'Al-II à 358.7 nm (e) en fonction de la température prédite par la loi de Boltzmann (équation 1.16). . . . .	81
3.9	Raies spectrales d'Al-I (j et k) et d'Al-II (e) utilisées pour l'optimisation ( $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$ , $N = 15$ , $t = 100$ ns et $\delta t = 300$ ns). . . . .	83

3.10	(I) Evolution de la valeur du fitness pendant l'optimisation. (II) Forme temporelle des impulsions laser résultant de l'optimisation. . . . .	84
3.11	Raies d'émission induites par l'impulsion femtoseconde SP et l'impulsion optimisée OP1. (I) Raies d'Al-II et (II) raies d'Al-I. . . . .	85
3.12	Evolution temporelle de la valeur du fitness pour les impulsions optimisées OP1.	85
3.13	Evolution de l'intensité d'émission du plasma pour les impulsions femtosecondes (SP) et les impulsions de forme temporelle optimisée (OP1). (I) Intensité totale et émission des atomes d'Al-I, et (II) raies d'Al-II . . . . .	86
3.14	Répartition de l'intensité d'émission du plasma entre les désexcitations des atomes d'aluminium neutres (Al-I) et ionisés une fois (Al-II) pour les impulsions femtosecondes (SP) et les impulsions de forme temporelle optimisée (OP1). . . . .	86
3.15	Formes simplifiées extraites de la forme temporelle optimisée OP1. (I) Double impulsion avec un délai de 10 ps (le signal de OP1 est multiplié par 3). (II) Impulsion étirée de durée 6 ps. . . . .	88
3.16	Raies spectroscopiques avec extrémum pour LP (a) et DP (b). . . . .	90
3.17	(I) Photographie du plasma en UV-Visible pour une impulsion femtoseconde de type SP entre 300 et 400 ns. (II) et (III) Distributions angulaires normalisées de l'intensité à respectivement 5 et 15 mm de la surface pour les formes temporelles SP, OP1, DP et LP entre 300 et 400 ns. (IV) Distributions de l'intensité suivant une droite normale à la surface pour les formes temporelles SP, OP1, DP et LP entre 300 et 400 ns. . . . .	92
3.18	Couches minces d'aluminium réalisées avec différentes impulsions laser : femtoseconde SP, optimisée OP1, étirée de durée 6 ps LP et double pulse avec un délai de 10 ps DP (grossissement 8000). . . . .	95
3.19	Couches minces d'aluminium réalisées avec différentes impulsions laser : femtoseconde SP, optimisée OP1, étirée de durée 6 ps LP et double pulse avec un délai de 10 ps DP (grossissement 50000). . . . .	96
3.20	(I) Distributions des particules en fonction de leur rayon pour les impulsions SP, OP1, DP et LP. (II) Abondance relative des nanoparticules en fonction du rayon en échelle logarithmique pour les différentes formes temporelles. . . . .	97
3.21	(I) Comparaison des diffractogrammes de rayons X de la cible d'aluminium et des dépôts D-SP, D-OP1, D-DP et D-LP élaborés avec les impulsions laser de formes temporelles SP, OP1, DP et LP. (II) Diffractogrammes de rayons X des dépôts D-SP, D-OP1, D-DP et D-LP « zoomés » sur le pic de diffraction de l'aluminium (111). . . . .	97

3.22	Trajectoires thermodynamiques de la matière en fonction de la profondeur initiale dans des diagrammes Densité-Température pour les quatre formes temporelles étudiées SP, OP1, LP et DP. Le point critique CP est repéré par une étoile. Les parties hachurées indiquent les zones de coexistence liquide - gaz (L-G) et liquide - solide (S-L). La zone hachurée et grisée indique la phase instable mécaniquement qui est limitée par la ligne spinodale (Sp). . . . .	99
3.23	Distributions spatiales de la densité atomique, de la température et de la proportion des atomes neutres et des ions simulées à 250 ns pour les quatre formes temporelles étudiées SP, OP1, LP et DP. . . . .	103
3.24	Simulation de l'évolution de la densité en fonction du temps pour les distributions temporelles d'énergie SP, OP, LP et DP. . . . .	106
3.25	(I) Evolution de la valeur du fitness pendant l'optimisation. (II) Forme temporelle OP2 des impulsions laser résultant de l'optimisation. . . . .	111
3.26	Raies d'émission induites par l'impulsion femtoseconde (SP en noir) et l'impulsion optimisée (OP2 en rouge). (I) Raies d'Al-II et (II) raies d'Al-I. . . . .	111
3.27	Evolution de l'intensité des raies visibles pour l'émission du plasma généré par les impulsions femtosecondes (SP) et par les impulsions optimisées (OP2). (I) Raies de desexcitations d'Al-I. (II) Raies de transitions d'Al-II. . . . .	112
3.28	Couches minces générées par les impulsions femtosecondes (SP) et par les impulsions optimisées (OP2) pour deux grossissements différents. A gauche, 8000. A droite, 50000. . . . .	113
3.29	(I) Raies spectroscopiques utilisées pour l'optimisation obtenues pour des impulsions femtosecondes non mises en forme. Dans l'encart, grossissement des raies d'Al-III. (II) Forme temporelle de l'impulsion la mieux adaptée à la contrainte d'optimisation OP3. . . . .	116
3.30	(I) Raies d'émissions d'Al-II à 358.7 (e), doublet à 360.16 et 360.19 (f) et raie à 361.19 nm (g) d'Al-III en fonction de la distribution temporelle (femtoseconde SP et forme optimisée OP3. (II) Grossissement sur les deux raies (f) et (g) d'Al-III.	116
3.31	Couches minces produites avec des impulsions de fluence laser $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$ non mises en forme (SP), et avec la distribution temporelle optimisée (OP3) pour des grossissements de 8000 et 50000. . . . .	119
3.32	(I) Distributions de tailles des nanoparticules à la surface des films produits par les impulsions SP et OP3. (II) Abondance relative des nanoparticules en fonction du rayon en échelle logarithmique pour les deux formes temporelles. . . . .	119

3.33	Trajectoires thermodynamiques de la matière en fonction de la profondeur initiale dans des diagrammes Densité-Température induites par l'impulsion optimisée OP3 et l'impulsion femtoseconde SP. Le point critique CP est repéré par une étoile. Les parties hachurées indiquent les zones de coexistence liquide - gaz (L-G) et liquide - solide (S-L). La zone hachurée et grisée indique la phase instable mécaniquement qui est limitée par la ligne spinodale (Sp). . . . .	120
3.34	Profils spatiaux de la densité atomique, de la température et des proportions des atomes dans les différents états d'ionisation induits par l'impulsion optimisée OP3 et l'impulsion femtoseconde SP à 250 ns après l'impact laser. . . . .	122
3.35	Profil spatial de la densité en fonction du temps pour l'impulsion optimisée OP3 et l'impulsion femtoseconde SP. . . . .	122
4.1	Spectre d'émission du laiton induit par 45 impulsions de durée 150 fs et de fluence laser $4 \text{ J/cm}^2$ (l'indexation des raies fait référence à la table 4.2). . . . .	133
4.2	Diagrammes grotrians du Cuivre à l'état neutre (Cu-I) et ionisé une fois (Cu-II) pour les raies étudiées. . . . .	135
4.3	Diagrammes grotrians du Zinc à l'état neutre (Zn-I) et ionisé une fois (Zn-II) pour les raies étudiées. . . . .	136
4.4	Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a) et (e) de cuivre et de zinc en fonction du nombre d'impulsions sur le même spot (l'ordonnée correspond au signal divisé par la valeur pour la première acquisition). La fluence laser vaut $4 \text{ J/cm}^2$ . . . . .	137
4.5	Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (b) (c) et (r) ainsi que ioniques (v), (w), (x), (y), (z) et (aa) en fonction de la fluence. . . . .	138
4.6	Photographies du plasma dans le domaine visible en fonction de la fluence laser enregistrées 500 ns après l'irradiation pendant 100 ns. . . . .	139
4.7	(I) Distributions normales à la surface normalisées en fonction de la fluence laser. (II) Distributions angulaires normalisées en fonction de la fluence laser. . . . .	140
4.8	Illustration schématique de l'impact de l'augmentation de la fluence laser sur le nombre d'atomes de cuivre $N_{Cu-I}$ et de zinc $N_{Zn-I}$ en fonction de la distance $z$ à la surface non ablatée ( $z = 0$ ). . . . .	142
4.9	Rapport d'intensité des raies (e) à 330.3 nm et (f) à 334.5 nm de Zn-I avec la raie (d) à 328.3 nm de Cu-I en fonction de la fluence. . . . .	144
4.10	Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable à $1.4 \text{ J/cm}^2$ (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à $1.2 \text{ J/cm}^2$ (partie II). . . . .	146
4.11	Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable (partie II) à $2.5 \text{ J/cm}^2$ . . . . .	148



4.12	Intensité pour les raies ioniques de cuivre (v), (x), (z) et (aa) ainsi que de Zinc (w) et (y) pour des impulsions étirées de durée variable (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable (partie II) à 2.5 J/cm <sup>2</sup> . . . . .	148
4.13	Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable à 5.4 J/cm <sup>2</sup> (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à 5.3 J/cm <sup>2</sup> (partie II). . . . .	149
4.14	Intensité pour les raies ioniques de cuivre (v), (x), (z) et (aa) ainsi que de Zinc (w) et (y) pour des impulsions étirées de durée variable à 5.4 J/cm <sup>2</sup> (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à 5.3 J/cm <sup>2</sup> (partie II). . . . .	149
4.15	Evolution des rapports d'intensité entre les raies de zinc neutre (e et f) et la raie de cuivre neutre (d) pour des impulsions étirées de durée variable à 5.4 J/cm <sup>2</sup> (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à 5.3 J/cm <sup>2</sup> (partie II). Les valeurs sont normalisées à la valeur prise avec les impulsions femtosecondes SP. . . . .	150
4.16	Raies spectroscopiques de cuivre neutre à 328.272 nm (d) et de zinc neutre à 330.3 nm (e). . . . .	153
4.17	(I) Forme temporelle de l'impulsion laser optimisée. (II) Intensité des raies spectroscopiques utilisées pour l'optimisation induites par les impulsion femtoseconde et optimisée. . . . .	154
4.18	(I) Fenêtre spectral utilisée pour l'optimisation. (II) Forme temporelle optimisée OP1 et double impulsion avec un délai de 14 ps. . . . .	156
4.19	(I) Spectres dans la fenêtre d'optimisation induits par l'impulsion femtoseconde SP, l'impulsion optimisée OP1 et la double impulsion avec un délai de 14 ps. (II) Comparaison des valeurs des fitness pour ces trois distributions temporelles. . . . .	157
4.20	(I) Raies spectrales optimisées. (II) Formes temporelles optimisées OP2-1, OP2-2 et impulsion étirée de durée 10 ps (LP 10 ps). . . . .	159
4.21	Intensité des raies neutre (partie I) et ioniques (partie II) avec l'impulsion femtoseconde SP, les impulsions optimisées OP2-1 et OP2-2, et l'impulsion étirée de durée 10 ps. . . . .	160
4.22	Intensité sommée des raies neutres (partie I) et ioniques (partie II) avec l'impulsion femtoseconde SP, les impulsions optimisées OP2-1 et OP2-2, l'impulsion étirée LP de durée 10 ps et la double impulsion DP avec un délai de séparation de 14 ps en fonction de la fluence laser. . . . .	162
5.1	Ablation profonde sur des échantillons de cuivre de 100 μm d'épaisseur avec une fluence laser de 8 J/cm <sup>2</sup> . A gauche, impulsions de 180 fs. A droite, impulsions de 8 ns. L'image est extraite de [190]. . . . .	170
5.2	Conditions de diffractions pour les ondes le long de la surface [204]. . . . .	174
5.3	Schéma de la décomposition spatiale des zons d'interactions. . . . .	177

5.4	Structures de Types 1 et 2 (I) sur Cu avec 100 impulsions femtosecondes de fluence laser $0.51 \text{ J/cm}^2$ et (II) sur Si avec 4 impulsions femtosecondes de fluence laser $0.11 \text{ J/cm}^2$ . La direction de la polarisation est verticale et est représentée par une flèche blanche. . . . .	181
5.5	Structures de surface de Type 3 sur Cu après 1000 impulsions femtosecondes de fluence laser $0.11 \text{ J/cm}^2$ (le Type 1 est également visible). . . . .	182
5.6	Ripples de Types 4 et 1 (sur les parois du perçage) avec 50000 impulsions laser femtoseconde de fluence $1.02 \text{ J/cm}^2$ sur Cu. . . . .	182
5.7	Type de ripples formées à la surface du cuivre par une irradiation en régime femtoseconde en fonction du nombre d'impulsions $N$ et de la fluence laser $F$ . . .	183
5.8	Type de ripples formées à la surface du silicium par une irradiation en régime femtoseconde en fonction du nombre d'impulsions $N$ et de la fluence laser $F$ . . .	183
5.9	Irradiation en régime femtoseconde du silicium : (I) une impulsion de fluence laser $0.23 \text{ J/cm}^2$ , (II) une impulsion de fluence laser $0.11 \text{ J/cm}^2$ et (III) deux impulsions de fluence laser $0.11 \text{ J/cm}^2$ . . . . .	184
5.10	Irradiations en régime femtoseconde sur Cu avec différentes directions de polarisation (5 impulsions de fluence laser $0.34 \text{ J/cm}^2$ ). . . . .	185
5.11	Formation des ripples de Type 1 (périodicité $\sim 500 \text{ nm}$ et orientation perpendiculaire à la direction de polarisation du faisceau) en fonction du nombre d'impulsions et de la fluence laser. . . . .	186
5.12	Images MEB montrant des ripples de Type 1 produites par une (I) et deux (II) impulsions laser femtosecondes de fluence laser $2 \text{ J/cm}^2$ sur une surface d'acier inoxydable. La direction de la polarisation du faisceau laser est donnée par les flèches blanches. . . . .	190
5.13	Images MEB montrant des ripples de Type 1 produites par deux impulsions laser femtosecondes de fluence laser $2 \text{ J/cm}^2$ sur inox sur les zones extérieure (I) et centrale (II) du spot d'irradiation. La direction de polarisation est verticale. . . .	191
5.14	Images MEB montrant la structuration de surface induite par des impulsions femtosecondes SP (150 fs) et des distributions de l'énergie allongée temporellement avec une durée variable (LP 3, 5.7 et 10 ps). La fluence laser vaut $2 \text{ J/cm}^2$ , le nombre de tirs est $N = 2$ et la direction de polarisation est verticale. . . . .	191
5.15	Images MEB montrant la structuration de surface induite par des impulsions femtosecondes SP (150 fs) et des doubles impulsions de délais de séparation variables (DP 2.8, 9.3 et 14 ps). La fluence laser vaut $2 \text{ J/cm}^2$ , le nombre de tirs est $N = 2$ et la direction de polarisation est verticale. . . . .	192

5.16	Images MEB zoomées sur le centre et la périphérie de la zone irradiée par les impulsions femtosecondes SP (150 fs), les impulsions étirées d'une durée de 10 ps (LP 10 ps) et les doubles impulsions avec un délai de séparation de 14 ps (DP 14 ps). La fluence laser vaut $2 \text{ J/cm}^2$ , le nombre de tirs est $N = 2$ et la direction de polarisation est verticale. . . . .	193
5.17	Marquage de surface basé sur la structuration périodique de la surface réalisé par la société Impulsion. . . . .	197
5.18	Marquages avec aspect visuel coloré utilisant la formation de ripples d'orientation contrôlée réalisés par B. Dusser. . . . .	198

---

## Bibliographie

---

- [1] F. J. McClung and R. W. Hellwarth. Giant optical pulsations from ruby. *Journal of Applied Physics*, 33(3) :828–829, 1962.
- [2] R. L. Hargrove, L. E. and Fork and M. A. Pollack. Locking of he[single bond]ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation. *Applied Physics Letters*, 5(1) :4–5, 1964.
- [3] R. L. Fork, B. I. Greene, and C. V. Shank. Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking. *Applied Physics Letters*, 38(9) :671–672, 1981.
- [4] Donna Strickland and Gerard Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 56(3) :219–221, 1985.
- [5] S. Valette, R. Le Harzic, E. Audouard, N. Huot, R. Fillit, and R. Fortunier. X-ray analysis of mechanical and thermal effects induced by femtosecond laser treatment of aluminum single crystals. *Applied Surface Science*, 252(13) :4691–4695, 2006.
- [6] S. Valette, P. Steyer, L. Richard, B. Forest, C. Donnet, and E. Audouard. Influence of femtosecond laser marking on the corrosion resistance of stainless steels. *Applied Surface Science*, 252(13) :4696–4701, 2006.
- [7] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov. Ripples revisited : non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics. *Applied Surface Science*, 197-198 :891–895, 2002.
- [8] S. Amoruso, X. Wang, C. Altucci, C. de Lisio, M. Armenante, R. Bruzzese, and R. Velotta. Thermal and nonthermal ion emission during high-fluence femtosecond laser ablation of metallic targets. *Applied Physics Letters*, 77(23) :3728–3730, 2000.
- [9] Z. Zhang, P. A. VanRompay, J. A. Nees, and P. P. Pronko. Multi-diagnostic comparison of femtosecond and nanosecond pulsed laser plasmas. *Journal of Applied Physics*, 92(5) :2867–2874, 2002.

- [10] D. Moreau, O. Albert, R. Benzerga, C. Boulmer-Leborgne, E. Millon, J. Perrière, and J. Etchepare. Spectroscopic measurement of plume emission from femtosecond laser ablation. *Thin Solid Films*, 453-454 :340–344, 2004.
- [11] S. J. Henley, G. A. Rozgonyi, M. Fuge, and M. N. R. Ashfold. Comparing the short and ultrashort pulsed laser ablation of lif. *Journal of Applied Physics*, 97(2) :023304, 2005.
- [12] J. P. Colombier, P. Combis, R. Stoian, and E. Audouard. High shock release in ultrafast laser irradiated metals : Scenario for material ejection. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(10) :104105, 2007.
- [13] F. Qian, V. Craciun, R. K. Singh, S. D. Dutta, and P. P. Pronko. High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films. *Journal of Applied Physics*, 86(4) :2281–2290, 1999.
- [14] P. S. Banks, L. Dinh, B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Komashko, A. M. Rubenchik, M. D. Perry, and W. McLean. Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(0) :S347–S353, 1999.
- [15] F. Garrelie, A. S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, and P. Laporte. Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 163-164 :306–312, 2003.
- [16] M. Okoshi, K. Higashikawa, and M. Hanabusa. Pulsed laser deposition of zno thin films using a femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 154-155 :424–427, 2000.
- [17] J. Perriere, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J. C. Loulergue, and J. Etchepare. Comparison between zno films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 91(2) :690–696, 2002.
- [18] Z. Zhang, P. A. VanRompay, J. A. Nees, R. Clarke, X. Pan, and P. P. Pronko. Nitride film deposition by femtosecond and nanosecond laser ablation in low-pressure nitrogen discharge gas. *Applied Surface Science*, 154-155 :165–171, 2000.
- [19] C. R. Luculescu, H. Miyake, and S. Sato. Deposition of bn thin films onto si(1 0 0) substrate by pld with nanosecond and femtosecond pulses in nitrogen gas background. *Applied Surface Science*, 197-198 :499–504, 2002.
- [20] Zs. Geretovszky, Z. Kántor, and T. Székely. Structure and composition of carbon-nitride films grown by sub-ps pld. *Applied Surface Science*, 208-209 :547–552, 2003.
- [21] R. Teghil, L. D'Alessio, A. Santagata, M. Zaccagnino, D. Ferro, and D. J. Sordelet. Picosecond and femtosecond pulsed laser ablation and deposition of quasicrystals. *Applied Surface Science*, 210(3-4) :307–317, 2003.
- [22] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Iannotti, and L. Lanotte. Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum. *Applied Physics Letters*, 84(22) :4502–4504, 2004.

- 
- [23] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, and X. Wang. Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(3) :033406, 2005.
- [24] G. Ausanio, S. Amoruso, A. C. Barone, R. Bruzzese, V. Iannotti, L. Lanotte, and M. Vitiello. Production of nanoparticles of different materials by means of ultrashort laser pulses. *Applied Surface Science*, 252(13) :4678–4684, 2006.
- [25] N. Sanner, N. Huot, E. Audouard, C. Larat, J.-P. Huignard, and B. Loiseaux. Programmable focal spot shaping of amplified femtosecond laser pulses. *Opt. Lett.*, 30(12) :1479–1481, 2005.
- [26] A. Assion, M. Wollenhaupt, L. Haag, F. Mayorov, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter, U. Kutschera, and T. Baumert. Femtosecond laser-induced-breakdown spectrometry for ca 2+ analysis of biological samples with high spatial resolution. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 77(4) :391–397, 2003.
- [27] V. I. Babushok, F. C. DeLucia, Jr., J. L. Gottfried, C. A. Munson, and A. W. Miziolek. Double pulse laser ablation and plasma : Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 61(9) :999–1014, 2006.
- [28] Tissa Gunaratne, Michael Kangas, Sherdeep Singh, Andrew Gross, and Marcos Dantus. Influence of bandwidth and phase shaping on laser induced breakdown spectroscopy with ultrashort laser pulses. *Chemical Physics Letters*, 423(1-3) :197–201, 2006.
- [29] Nikoletta Jegenyés, Zsolt Toth, Bela Hopp, Jozsef Klebiczki, Zsolt Bor, and Costas Fotakis. Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon films : The effect of double laser pulses. *Applied Surface Science*, 252(13) :4667–4671, 2006.
- [30] C. Ristoscu, G. Socol, C. Ghica, I. N. Mihailescu, D. Gray, A. Klini, A. Manousaki, D. Anglos, and C. Fotakis. Femtosecond pulse shaping for phase and morphology control in pld : Synthesis of cubic sic. *Applied Surface Science*, 252(13) :4857–4862, 2006.
- [31] Richard S. Judson and Herschel Rabitz. Teaching lasers to control molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 68(10) :1500–1503, Mar 1992.
- [32] R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, N. M. Bulgakova, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, M. Spyridaki, E. Koudoumas, P. Tzanetakis, and C. Fotakis. Optimization of ultrafast laser generated low-energy ion beams from silicon targets. *Applied Physics Letters*, 87(12) :124105, 2005.
- [33] H. Dachraoui and W. Husinsky. Thresholds of plasma formation in silicon identified by optimizing the ablation laser pulse form. *Physical Review Letters*, 97(10) :107601, 2006.
- [34] R. Hergenroder, M. Miclea, and V. Hommes. Controlling semiconductor nanoparticle size distributions with tailored ultrashort pulses. *Nanotechnology*, 17(16) :4065–4071, 2006.
- [35] S. Valette. *Effets thermiques dus à l'interaction laser-matière dans les métaux en régime femtoseconde*. PhD thesis, Ecole des Mines de Saint-Etienne et Université Jean Monnet (Saint-Etienne), 2003.

- [36] A. S. Loir. *Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables*. PhD thesis, Université Jean Monnet (Saint-Etienne), 2004.
- [37] N. Sanner. *Mise en forme programmable de faisceau laser femtoseconde pour le micro-usinage et la photoinscription de guides d'ondes*. PhD thesis, Université Jean Monnet (Saint-Etienne), 2005.
- [38] J. P. Colombier. *Théorie et simulation de l'interaction des impulsions laser ultracourtes à flux modéré avec un solide métallique*. PhD thesis, Université Jean Monnet (Saint-Etienne), 2005.
- [39] A. Mermillod-Blondin. *Analysis and Optimization of Ultrafast Laser-Induced Bulk Modifications in Dielectric Materials*. PhD thesis, Université Jean Monnet (Saint-Etienne, France) and Freie Universität (Berlin, Germany), 2007.
- [40] D. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer, third edition, 2000.
- [41] G. Petite. Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en « flux intermédiaire ». *LASERS ET TECHNOLOGIES FEMTOSECONDES*, page 319, 2005.
- [42] S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, and P. Martin. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 79(7) :1695–1709, 2004.
- [43] G. Petite. La surface en optique : interactions surface photons, absorption et relaxation de l'énergie électromagnétique. *Le Vide, les couches minces*, 49(265) :13–36, 1993.
- [44] G. Petite, P. Daguzan, S. Guizard, and P. Martin. Ultrafast processes in laser irradiated wide bandgap insulators. *Applied Surface Science*, 109-110 :36–42, 1997.
- [45] S. Guizard, C. Itoh, P. Martin, P. Meynadier, P. D'Oliveira, M. Perdrix, and G. Petite. Laser induced intrinsic defects : Subpicosecond study of trapping kinetics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141(1-4) :66–72, 1998.
- [46] R. Stoian. *Investigations of the dynamics of material removal in ultrashort pulsed laser ablation of dielectrics*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2000.
- [47] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 61(17) :11437–11450, May 2000.
- [48] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, and D. von der Linde. Excitation, melting, ablation : theoretical investigations of key processes during ultrashort pulsed laser machining. *Fourth International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, 5063(1) :71–80, 2003.
- [49] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B*, 53(4) :1749–1761, Jan 1996.

- 
- [50] G. Petite and P. Daguzan. L'absorption de l'énergie et ses conséquences. Technical report, Ecole Thématique du CNRS sur l'Ablation Laser (Garches France), 1996.
- [51] D. Perez and L. J. Lewis. Ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 89(25) :255504, Dec 2002.
- [52] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and Perel'man T.L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 39(2) :375–377, 1974.
- [53] D. S. Ivanov and L. V. Zhigilei. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films. *Phys. Rev. B*, 68(6) :064114, Aug 2003.
- [54] M.E. Povarnitsyn, T.E. Itina, K.V. Sentis, M. and Khishchenko, and P.R. Levashov. Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals. *Phys. Rev. B*, 75 :235414, 2007.
- [55] F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot, and M. Sabsabi. Critical-point phase separation in laser ablation of conductors. *Phys. Rev. Lett.*, 86(12) :2573–2576, Mar 2001.
- [56] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier. Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73(13) :134108, 2006.
- [57] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied Surface Science*, 109-110 :1–10, 1997.
- [58] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyerter Vehn, and S. I. Anisimov. Transient states of matter during short pulse laser ablation. *Phys. Rev. Lett.*, 81(1) :224–227, Jul 1998.
- [59] S. K. Sundaram and E. Mazur. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nat Mater*, 1(4) :217–224, 2002.
- [60] M. Henyk, D. Wolframm, and J. Reif. Ultra short laser pulse induced charged particle emission from wide bandgap crystals. *Applied Surface Science*, 168(1-4) :263–266, 2000.
- [61] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. E. B. Campbell. Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of  $Al_2O_3$ . *Phys. Rev. B*, 62(19) :13167–13173, Nov 2000.
- [62] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wöhmer, and E. E. B. Campbell. Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses. *Applied Surface Science*, 120(1-2) :65–80, 1997.
- [63] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, E. E. B. Campbell, and I. V. Hertel. Model description of surface charging during ultra-fast pulsed laser ablation of materials. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 79(4) :1153–1155, 2004.
- [64] S. Amoroso, X. Wang, C. Altucci, C. de Lisio, M. Armenante, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta. Double-peak distribution of electron and ion emission profile during femtosecond laser ablation of metals. *Applied Surface Science*, 186(1-4) :358–363, 2002.



- [65] W. Marine, N. M. Bulgakova, L. Patrone, and I. Ozerov. Insight into electronic mechanisms of nanosecond-laser ablation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 103(9) :094902, 2008.
- [66] S. Amoruso, G. Ausanio, A. C. Barone, R. Bruzzese, L. Gagnaniello, M. Vitiello, and X. Wang. Ultrashort laser ablation of solid matter in vacuum : a comparison between the picosecond and femtosecond regimes. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(20) :L329–L338, 2005.
- [67] D. Grojo, J. Hermann, and A. Perrone. Plasma analyses during femtosecond laser ablation of ti, zr, and hf. *Journal of Applied Physics*, 97(6) :063306, 2005.
- [68] S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov. Femtosecond laser ablation of nickel in vacuum. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(2) :331–340, 2007.
- [69] R. Benzerga. *Optimisation de la croissance de couches minces de composés par ablation laser*. PhD thesis, Université d’Orléans, 2005.
- [70] J. Perriere, C. Boulmer-Leborgne, R. Benzerga, and S. Tricot. Nanoparticle formation by femtosecond laser ablation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(22) :7069–7076, 2007.
- [71] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier. Short-pulse laser ablation of solids : From phase explosion to fragmentation. *Phys. Rev. Lett.*, 91(22) :225502, Nov 2003.
- [72] A. Miotello and R. Kelly. Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences. *Applied Physics Letters*, 67(24) :3535–3537, 1995.
- [73] R. Kelly and A. Miotello. Comments on explosive mechanisms of laser sputtering. *Applied Surface Science*, 96-98 :205–215, 1996.
- [74] W. Zapka, W. Ziemlich, and A. C. Tam. Efficient pulsed laser removal of 0.2  $\mu$  m sized particles from a solid surface. *Applied Physics Letters*, 58(20) :2217–2219, 1991.
- [75] A. C. Tam, H. K. Park, and C. P. Grigoropoulos. Laser cleaning of surface contaminants. *Applied Surface Science*, 127-129 :721–725, 1998.
- [76] A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf. Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 81(8) :1015–1047, 2005.
- [77] D. von der Linde and K. Sokolowski-Tinten. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation. *Applied Surface Science*, 154-155 :1–10, 2000.
- [78] D. Perez and L. J. Lewis. Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 67(18) :184102, May 2003.
- [79] P. Papon, J. Leblond, and Meijer P. H. E. *Physique des transitions de phases : Concepts et applications*. Dunod, 2 edition, 2002.

- 
- [80] A. Miotello and R. Kelly. Laser-induced phase explosion : new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(0) :S67–S73, 1999.
- [81] S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, A. M. Oparin, B. Rethfeld, T. Yabe, M. Ogawa, and V. E. Fortov. Pulsed laser evaporation : equation-of-state effects. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(6) :617–620, 1999.
- [82] J.P. Colombier, P. Combis, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, E. Audouard, and R. Stoian. Optimized energy coupling at ultrafast laser-irradiated metal surfaces by tailoring intensity envelopes : Consequences for material removal from Al samples. *Phys. Rev. B*, 74 :224106, 2006.
- [83] E. Lescoute, L. Hallo, D. Hebert, B. Chimier, B. Etchessahar, V. T. Tikhonchuk, J.-M. Chevalier, and P. Combis. Experimental observations and modeling of nanoparticle formation in laser-produced expanding plasma. *Physics of Plasmas*, 15(6) :063507, 2008.
- [84] V. Zhakhovskii, K. Nishihara, S. Anisimov, and N. Inogamov. Molecular-dynamics simulation of rarefaction waves in media that can undergo phase transitions. *JETP Letters*, 71(4) :167–172, 2000.
- [85] N. N. Nedialkov, P. A. Atanasov, S. Amoruso, R. Bruzzese, and X. Wang. Laser ablation of metals by femtosecond pulses : Theoretical and experimental study. *Applied Surface Science*, 253(19) :7761–7766, 2007.
- [86] E. G. Gamaly, A. V. Rode, O. Uteza, V. Kolev, B. Luther-Davies, T. Bauer, J. Koch, F. Korte, and B. N. Chichkov. Control over a phase state of the laser plume ablated by femtosecond laser : Spatial pulse shaping. *Journal of Applied Physics*, 95(5) :2250–2257, 2004.
- [87] D. Perez and L. J. Lewis. Thermodynamic evolution of materials during laser ablation under pico and femtosecond pulses. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 79(4) :987–990, 2004.
- [88] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta. Characterization of laser-ablation plasmas. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(14) :R131–R172, 1999.
- [89] D. Sibold and H. M. Urbassek. Kinetic study of pulsed desorption flows into vacuum. *Phys. Rev. A*, 43(12) :6722–6734, Jun 1991.
- [90] Antonio Miotello and Roger Kelly. On the origin of the different velocity peaks of particles sputtered from surfaces by laser pulses or charged-particle beams. *Applied Surface Science*, 138-139 :44–51, 1999.
- [91] I. Noorbach, Robert R. Lucchese, and Yehuda Zeiri. Anisotropic translational energy distribution due to gas-phase collisions in rapid desorption of molecules from surfaces. *Surface Science*, 200(1) :113–134, 1988.

- [92] J. C. S. Kools, T. S. Baller, S. T. De Zwart, and J. Dieleman. Gas flow dynamics in laser ablation deposition. *Journal of Applied Physics*, 71(9) :4547–4556, 1992.
- [93] J. A. Aguilera and C. Aragón. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. : Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 59(12) :1861–1876, 2004.
- [94] C. Pecker-Wimel. *Introduction à la spectroscopie des plasmas*. Gordon and Breach, 1967.
- [95] S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, M. Chaker, B. Le Droff, O. Barthelemy, J. Margot, and M. Sabsabi. Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences. *Physics of Plasmas*, 11(5) :2182–2190, 2004.
- [96] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, and A. De Giacomo. Laser-induced plasma expansion : theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 59(3) :271–289, 2004.
- [97] J. Hermann, S. Bruneau, and M. Sentis. Spectroscopic analysis of femtosecond laser-induced gas breakdown. *Thin Solid Films*, 453-454 :377–382, 2004.
- [98] O. Albert, S. Roger, Y. Glinec, J. C. Loulergue, J. Etchepare, C. Boulmer-Leborgne, J. Perrière, and E. Millon. Time-resolved spectroscopy measurements of a titanium plasma induced by nanosecond and femtosecond lasers. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 76(3) :319–323, 2003.
- [99] S. Amoruso, R. Bruzzese, M. Vitiello, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov. Experimental and theoretical investigations of femtosecond laser ablation of aluminum in vacuum. *Journal of Applied Physics*, 98(4) :044907, 2005.
- [100] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, L. Gagnaniello, L. Lanotte, M. Vitiello, and X. Wang. Characterization of laser ablation of solid targets with near-infrared laser pulses of 100†fs and 1†ps duration. *Applied Surface Science*, 252(13) :4863–4870, 2006.
- [101] M. Ye and C. P. Grigoropoulos. Time-of-flight and emission spectroscopy study of femtosecond laser ablation of titanium. *Journal of Applied Physics*, 89(9) :5183–5190, 2001.
- [102] J. Badziak, P. Parys, A. B. Vankov, J. Wolowski, and E. Woryna. Generation of fluxes of highly charged heavy ions from a picosecond laser-produced plasma. *Applied Physics Letters*, 79(1) :21–23, 2001.
- [103] A. V. Bulgakov, I. Ozerov, and W. Marine. Cluster emission under femtosecond laser ablation of silicon. *Thin Solid Films*, 453-454 :557–561, 2004.
- [104] V. Margetic, T. Ban, F. Leis, K. Niemax, and R. Hergenröder. Hydrodynamic expansion of a femtosecond laser produced plasma. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 58(3) :415–425, 2003.
- [105] M. Vitiello, S. Amoruso, C. Altucci, C. de Lisio, and X. Wang. The emission of atoms and nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold. *Applied Surface Science*, 248(1-4) :163–166, 2005.

- 
- [106] S. Amoruso, G. Ausanio, M. Vitiello, and X. Wang. Infrared femtosecond laser ablation of graphite in high vacuum probed by optical emission spectroscopy. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 81(5) :981–986, 2005.
- [107] Bing Liu, Zhendong Hu, Yong Che, Yanbin Chen, and Xiaoqing Pan. Nanoparticle generation in ultrafast pulsed laser ablation of nickel. *Applied Physics Letters*, 90(4) :044103, 2007.
- [108] D.B. Chrisey and G. K. Hubler, editors. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley-Interscience, 1994.
- [109] L. V. Zhigilei. Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 76(3) :339–350, 2003.
- [110] P. A. VanRompay, M. Nantel, and P. P. Pronko. Pulse-contrast effects on energy distributions of  $c1+$  to  $c4+$  ions for high-intensity 100-fs laser-ablation plasmas. *Applied Surface Science*, 127-129 :1023–1028, 1998.
- [111] P. P. Pronko, Z. Zhang, and P. A. VanRompay. Critical density effects in femtosecond ablation plasmas and consequences for high intensity pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 208-209 :492–501, 2003.
- [112] A. M. Weiner. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, 71(5) :1929–1960, 2000.
- [113] M. Wollenhaupt, A. Assion, and T. Baumert. Femtosecond laser pulses : Linear properties, manipulation, generation and measurement handbook of lasers and optics. In F. Träger, editor, *Handbook of Lasers and Optics*, chapter 12. Springer, New York, 2007.
- [114] M. Hashida, A. F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, and J.-F. Wagner. Ablation thresholds of metals with femtosecond laser pulses. volume 4423, pages 178–185. SPIE, 2001.
- [115] R. Le Harzic, D. Breitling, M. Weikert, S. Sommer, C. F<sup>h</sup>l, S. Valette, C. Donnet, E. Audouard, and F. Dausinger. Pulse width and energy influence on laser micromachining of metals in a range of 100†fs to 5†ps. *Applied Surface Science*, 249(1-4) :322–331, 2005.
- [116] C. Aragòn and J. A. Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 63(9) :893–916, 2008.
- [117] J. P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, and R. Stoian. Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals : Effects of electron-electron contribution to collisional absorption. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 77(3) :036409, 2008.
- [118] C. E. Otis and R. W. Dreyfus. Laser ablation of  $yba2cu3o7 - \delta$  as probed by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 67(15) :2102–2105, Oct 1991.
- [119] Nist atomic spectra database.

- [120] D. Breitling, K. P. Mueller, A. Ruf, P. Berger, and F. Dausinger. Material-vapor dynamics during ablation with ultrashort pulses. *Fourth International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, 5063(1) :81–86, 2003.
- [121] N. Zhang, X. Zhu, J. Yang, X. Wang, and M. Wang. Time-resolved shadowgraphs of material ejection in intense femtosecond laser ablation of aluminum. *Physical Review Letters*, 99(16) :167602, 2007.
- [122] F. Vidal, T. W. Johnston, J.-C. Kieffer, and F. Martin. Spallation induced by ultrashort laser pulses at critical tension. *Phys. Rev. B*, 70(18) :184125, Nov 2004.
- [123] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard. Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(16) :165406, 2005.
- [124] A. K. Upadhyay, N. A. Inogamov, B. Rethfeld, and H. M. Urbassek. Ablation by ultrashort laser pulses : Atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 78(4) :045437, 2008.
- [125] L. J. Lewis and D. Perez. Laser ablation with short and ultrashort laser pulses : Basic mechanisms from molecular-dynamics simulations. *Applied Surface Science*, In Press, Corrected Proof :–.
- [126] J. Yang, Y. Zhao, N. Zhang, Y. Liang, and M. Wang. Ablation of metallic targets by high-intensity ultrashort laser pulses. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(16) :165430, 2007.
- [127] S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, and J. Xia. Ultrafast laser ablation of metals with a pair of collinear laser pulses. *Applied Physics Letters*, 93(19) :191504, 2008.
- [128] M. Guillermin, C. Liebig, F. Garrelie, R. Stoian, A. S. Loir, and E. Audouard. Adaptive control of femtosecond laser ablation plasma emission. *Applied Surface Science*, 255(10) :5163–5166, March 2009.
- [129] A.R. Striganov and N.S. Sventitskii. *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. IFI/PLENUM (New York - Washington), 1968.
- [130] S. Noël, J. Hermann, and T. Itina. Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals. *Applied Surface Science*, 253 :6310–6315, 2007.
- [131] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, and Y. Lereah. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 69 :144119, 2004.
- [132] S. Amoruso, G. Ausiano, R. Bruzzese, M. Vitiello, and X. Wang. Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum. *Phys. Rev. B*, 71 :033406, 2006.

- 
- [133] S. Barcikowski, A. Hahn, A.V. Kabashin, and B.N. Chichkov. Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 87 :47–55, 2007.
- [134] S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov. An analysis of the dependence on photon energy of the process of nanoparticle generation by femtosecond laser ablation in a vacuum. *Nanotechnology*, 18 :145612, 2007.
- [135] T. E. Itina, K. Gouriet, L. V. Zhigilei, S. Noël, J. Hermann, and M. Sentis. Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short laser ablation. *Applied Surface Science*, 253(19) :7656–7661, 2007.
- [136] Brad Lee Holian and Dennis E. Grady. Fragmentation by molecular dynamics : The microscopic “big bang”. *Phys. Rev. Lett.*, 60(14) :1355–1358, Apr 1988.
- [137] T.E. Glover. Hydrodynamics of particle formation following femtosecond laser ablation. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20(1) :125–131, 2003.
- [138] T. E. Glover, G. D. Ackerman, A. Belkacem, P. A. Heimann, Z. Hussain, R. W. Lee, H. A. Padmore, C. Ray, R. W. Schoenlein, W. F. Steele, and D. A. Young. Metal-insulator transitions in an expanding metallic fluid : Particle formation kinetics. *Phys. Rev. Lett.*, 90(23) :236102, Jun 2003.
- [139] T. E. Itina. Molecular dynamics study of the role of material properties on nanoparticles formed by rapid expansion of a heated target. *Applied Surface Science*, In Press, Corrected Proof :–.
- [140] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH, 2005.
- [141] <http://www.t4.lanl.gov/cgi-bin/opacity/tops.pl>.
- [142] T. E. Itina. Decomposition of rapidly expanding liquid : Molecular dynamics study. *Chemical Physics Letters*, 452(1-3) :129–132, 2008.
- [143] Anastasia Giakoumaki, Kristalia Melessanaki, and Demetrios Anglos. Laser-induced breakdown spectroscopy (libs) in archaeological science—applications and prospects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(3) :749–760, 2007.
- [144] A. Elhassan, A. Giakoumaki, D. Anglos, G. M. Ingo, L. Robbiola, and M. A. Harith. Nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopic analysis of bronze alloys. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 63(4) :504–511, 2008.
- [145] Iacopo Osticioli, Martin Wolf, and Demetrios Anglos. An optimization of parameters for application of a laser-induced breakdown spectroscopy microprobe for the analysis of works of art. *Appl. Spectrosc.*, 62(11) :1242–1249, 2008.
- [146] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, R. Gaudiuso, A. Santagata, and R. Teghil. Laser induced breakdown spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 63(5) :585–590, 2008.

- [147] B. Sallé, P. Mauchien, and S. Maurice. Laser-induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 62(8) :739–768, 2007.
- [148] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, R. Gaudiuso, R. Teghil, A. Santagata, and G. P. Parisi. ns- and fs-libs of copper-based-alloys : A different approach. *Applied Surface Science*, 253(19) :7677–7681, 2007.
- [149] A. Santagata, R. Teghil, G. Albano, D. Spera, P. Villani, A. De Bonis, G. P. Parisi, and A. Galasso. fs/ns dual-pulse libs analytic survey for copper-based alloys. *Applied Surface Science*, 254(4) :863–867, 2007.
- [150] R. Teghil, L. D’Alessio, A. De Bonis, D. Ferro, A. Galasso, G. Lanza, A. Santagata, P. Villani, and D. J. Sordelet. Ultra-short pulse laser ablation of al70cu20fe10 alloy : Nanoparticles generation and thin films deposition. *Thin Solid Films*, 517(6) :1880–1886.
- [151] O. V. Borisov, X. L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano, and R. E. Russo. Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary cu-zn alloys. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 54(9) :1351–1365, 1999.
- [152] R. Hergenröder, O. Samek, and V. Hommes. Femtosecond laser ablation elemental mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews Mass Spectrometry Reviews*, 25(4) :551–572, 2006.
- [153] V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, and R. Hergenröder. A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 55(11) :1771–1785, 2000.
- [154] H. Matsuta, T. M. Naeem, and K. Wagatsuma. The effect of laser wavelength on the selective vaporization of cu-zn alloy in laser ablation at low pressure. *ISIJ International*, 44(1) :220–222, 2004.
- [155] V. Pinon, C. Fotakis, G. Nicolas, and D. Anglos. Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy with femtosecond laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 63(10) :1006–1010, 2008.
- [156] J. Krüger and W. Kautek. Femtosecond-pulse visible laser processing of transparent materials. *Applied Surface Science*, 96-98 :430–438, 1996.
- [157] H. Varel, M. Wähler, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, and E. E. B. Campbell. Femtosecond laser ablation of sapphire : time-of-flight analysis of ablation plume. *Applied Surface Science*, 127-129 :128–133, 1998.
- [158] Jörg Krüger, Wolfgang Kautek, Matthias Lenzner, Sasa Sartania, Christian Spielmann, and Ferenc Krausz. Laser micromachining of barium aluminium borosilicate glass with pulse durations between 20 fs and 3 ps. *Applied Surface Science*, 127-129 :892–898, 1998.

- 
- [159] M. Henyk, N. Vogel, D. Wolframm, A. Tempel, and J. Reif. Femtosecond laser ablation from dielectric materials : Comparison to arc discharge erosion. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69 :S355–S358, 1999.
- [160] S. Baudach, J. Bonse, and W. Kautek. Ablation experiments on polyimide with femtosecond laser pulses. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69 :S395–S398, 1999.
- [161] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner. Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 74(1) :19–25, 2002.
- [162] Florenta Costache, Matthias Henyk, and Jürgen Reif. Modification of dielectric surfaces with ultra-short laser pulses. *Applied Surface Science*, 186(1-4) :352–357, 2002.
- [163] F. Costache, M. Henyk, and J. Reif. Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation. *Applied Surface Science*, 208-209 :486–491, 2003.
- [164] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, X. Chen, and K. Wang. Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film. *Applied Physics Letters*, 82(11) :1703–1705, 2003.
- [165] A. Borowiec and H. K. Haugen. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, 82(25) :4462–4464, 2003.
- [166] Christian Föhl and Friedrich Dausinger. High precision deep drilling with ultrashort pulses. In Isamu Miyamoto, Andreas Ostendorf, Koji Sugioka, and Henry Helvajian, editors, *Proceedings of SPIE*, volume 5063, pages 346–351. SPIE, 2003.
- [167] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, and J. Reif. Sub–damage–threshold femtosecond laser ablation from crystalline si : surface nanostructures and phase transformation. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 79(4) :1429–1432, 2004.
- [168] P. Rudolph and W. Kautek. Composition influence of non-oxidic ceramics on self-assembled nanostructures due to fs-laser irradiation. *Thin Solid Films*, 453-454 :537–541, 2004.
- [169] J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 97(1) :013538, 2005.
- [170] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi. Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of tin and dlc. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 76(6) :983–985, 2003.
- [171] H. Y. Zheng, W. Zhou, H. X. Qian, T. T. Tan, and G. C. Lim. Polarisation-independence of femtosecond laser machining of fused silica. *Applied Surface Science*, 236(1-4) :114–119, 2004.



- [172] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi. Fluence dependence of femtosecond-laser-induced nanostructure formed on tin and crn. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 81(5) :933–937, 2005.
- [173] H. X. Qian, W. Zhou, H. Y. Zheng, and G. C. Lim. Morphological and chemical evolution on  $\text{InP}(1\bar{1}0\bar{1}0)$  surface irradiated with femtosecond laser. *Surface Science*, 595(1-3) :49–55, 2005.
- [174] Jincheng Wang and Chunlei Guo. Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals. *Applied Physics Letters*, 87(25) :251914, 2005.
- [175] X. C. Wang, G. C. Lim, F. L. Ng, W. Liu, and S. J. Chua. Femtosecond pulsed laser-induced periodic surface structures on gan/sapphire. *Applied Surface Science*, 252(5) :1492–1497, 2005.
- [176] Jincheng Wang and Chunlei Guo. Formation of extraordinarily uniform periodic structures on metals induced by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 100(2) :023511, 2006.
- [177] Godai Miyaji and Kenzo Miyazaki. Ultrafast dynamics of periodic nanostructure formation on diamondlike carbon films irradiated with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, 89(19) :191902, 2006.
- [178] B. Tan and K. Venkatakrishnan. A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(5) :1080–1085, 2006.
- [179] Y. Liao, J. Y. Degorce, and M. Meunier. Laser induced formation of periodic nanostructures in silicon covered by  $\text{SiO}_2$ . *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 82(4) :679–682, 2006.
- [180] S. Zaboltnov, L. Golovan', I. Ostapenko, Yu. Ryabchikov, A. Chervyakov, V. Timoshenko, P. Kashkarov, and V. Yakovlev. Femtosecond nanostructuring of silicon surfaces. *JETP Letters*, 83(2) :69–71, 2006.
- [181] T. H. R. Crawford and H. K. Haugen. Sub-wavelength surface structures on silicon irradiated by femtosecond laser pulses at 1300 and 2100[thin space]nm wavelengths. *Applied Surface Science*, 253(11) :4970–4977, 2007.
- [182] T. Tomita, K. Kinoshita, S. Matsuo, and S. Hashimoto. Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures. *Applied Physics Letters*, 90(15) :153115, 2007.
- [183] R. Wagner, J. Gottmann, A. Horn, and E. W. Kreutz. Subwavelength ripple formation induced by tightly focused femtosecond laser radiation. *Applied Surface Science*, 252(24) :8576–8579, 2006.
- [184] T. H. R. Crawford, A. Borowiec, and H. K. Haugen. Femtosecond laser micromachining of grooves in silicon with 800 nm pulses. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 80(8) :1717–1724, 2005.

- 
- [185] Ronan Le Harzic, H. Schuck, D Sauer, T. Anhut, I. Riemann, and K. König. Sub-100 nm nanostructuring of silicon by ultrashort laser pulses. *Opt. Express*, 13(17) :6651–6656, 2005.
- [186] R. Wagner and J. Gottmann. Sub-wavelength ripple formation on various materials induced by tightly focused femtosecond laser radiation. *Journal of Physics : Conference Series*, 59 :333–337, 2007.
- [187] Yasuhiko Shimotsuma, Peter G. Kazansky, Jiarong Qiu, and Kazuoki Hirao. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 91(24) :247405, Dec 2003.
- [188] S. Rusponi, G. Costantini, F. Buatier de Mongeot, C. Boragno, and U. Valbusa. Patterning a surface on the nanometric scale by ion sputtering. *Applied Physics Letters*, 75(21) :3318–3320, 1999.
- [189] H. M. van Driel, J. E. Sipe, and Jeff F. Young. Laser-induced periodic surface structure on solids : A universal phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 49(26) :1955–1958, Dec 1982.
- [190] G. Laval and B. Blanzat. *Sciences aux temps ultracourts - De l'attoseconde aux petawatts*. Institut de France-Académie des sciences, 2000.
- [191] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, and M. Bestehorn. Self-organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light. *Applied Surface Science*, 252(13) :4702–4706, 2006.
- [192] O. Varlamova, F. Costache, M. Ratzke, and J. Reif. Control parameters in pattern formation upon femtosecond laser ablation. *Applied Surface Science*, 253(19) :7932–7936, 2007.
- [193] Milton Birnbaum. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. *Journal of Applied Physics*, 36(11) :3688–3689, 1965.
- [194] D. C. Emmony, R. P. Howson, and L. J. Willis. Laser mirror damage in germanium at 10.6  $\mu\text{m}$ . *Applied Physics Letters*, 23(11) :598–600, 1973.
- [195] N. R. Isenor.  $\text{CO}_2$  laser-produced ripple patterns on  $\text{Ni}_x\text{P}_{1-x}$  surfaces. *Applied Physics Letters*, 31(3) :148–150, 1977.
- [196] H. J. Leamy, G. A. Rozgonyi, T. T. Sheng, and G. K. Celler. Periodic regrowth phenomena produced by laser annealing of ion-implanted silicon. *Applied Physics Letters*, 32(9) :535–537, 1978.
- [197] M. Oron and G. Sorensen. New experimental evidence of the periodic surface structure in laser annealing. *Applied Physics Letters*, 35(10) :782–784, 1979.
- [198] Jackson C. Koo and Richard E. Slusher. Diffraction from laser-induced deformation on reflective surfaces. *Applied Physics Letters*, 28(10) :614–616, 1976.
- [199] P. Temple and M. Soileau. Polarization charge model for laser-induced ripple patterns in dielectric materials. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 17(10) :2067–2072, Octobre 1981.

- [200] G. N. Maracas, G. L. Harris, C. A. Lee, and R. A. McFarlane. On the origin of periodic surface structure of laser-annealed semiconductors. *Applied Physics Letters*, 33(5) :453–455, 1978.
- [201] P. M. Fauchet and A. E. Siegman. Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination. *Applied Physics Letters*, 40(9) :824–826, 1982.
- [202] Fritz Keilmann. Laser-driven corrugation instability of liquid metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 51(23) :2097–2100, Dec 1983.
- [203] R. M. Osgood, Jr. and D. J. Ehrlich. Optically induced microstructures in laser-photodeposited metal films. *Opt. Lett.*, 7(8) :385–387, 1982.
- [204] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegman. Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination. *Phys. Rev. B*, 26(10) :5366–5381, Nov 1982.
- [205] F. Keilmann and Y. H. Bai. Periodic surface structures frozen into co<sub>2</sub> laser-melted quartz. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 29(1) :9–18, 1982.
- [206] D. J. Ehrlich, S. R. J. Brueck, and J. Y. Tsao. Time-resolved measurements of stimulated surface polariton wave scattering and grating formation in pulsed-laser-annealed germanium. *Applied Physics Letters*, 41(7) :630–632, 1982.
- [207] S. R. J. Brueck and D. J. Ehrlich. Stimulated surface-plasma-wave scattering and growth of a periodic structure in laser-photodeposited metal films. *Phys. Rev. Lett.*, 48(24) :1678–1681, Jun 1982.
- [208] J. E. Sipe, Jeff F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel. Laser-induced periodic surface structure. i. theory. *Phys. Rev. B*, 27(2) :1141–1154, Jan 1983.
- [209] Jeff F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, and J. E. Sipe. Laser-induced periodic surface structure. ii. experiments on ge, si, al, and brass. *Phys. Rev. B*, 27(2) :1155–1172, Jan 1983.
- [210] Weijia Yang, Erica Bricchi, Peter G. Kazansky, James Bovatsek, and Alan Y. Arai. Self-assembled periodic sub-wavelength structures by femtosecond laser direct writing. *Opt. Express*, 14(21) :10117–10124, 2006.
- [211] E. Chason, T. M. Mayer, B. K. Kellerman, D. T. McIlroy, and A. J. Howard. Roughening instability and evolution of the ge(001) surface during ion sputtering. *Phys. Rev. Lett.*, 72(19) :3040–3043, May 1994.
- [212] R. Cuerno, H. A. Makse, S. Tomassone, S. T. Harrington, and H. E. Stanley. Stochastic model for surface erosion via ion sputtering : Dynamical evolution from ripple morphology to rough morphology. *Phys. Rev. Lett.*, 75(24) :4464–4467, Dec 1995.
- [213] E. Chason, W. L. Chan, and M. S. Bharathi. Kinetic monte carlo simulations of ion-induced ripple formation : Dependence on flux, temperature, and defect concentration in the linear regime. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(22) :224103, 2006.

- [214] M. Guillermin, F. Garrelie, N. Sanner, E. Audouard, and H. Soder. Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation. *Applied Surface Science*, 253(19) :8075–8079, 2007.
- [215] Q. Z. Zhao, S. Malzer, and L. J. Wang. Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultrashort laser pulses. *Opt. Lett.*, 32(13) :1932–1934, 2007.
- [216] B. H. Veld, M. Groenendijk, and H. Fischer. On the origin, growth and application of ripples. *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 3(3) :206–210, 2008.
- [217] J. Kim, S. Na, S. Cho, W. Chang, and K. Whang. Surface ripple changes during cr film ablation with a double ultrashort laser pulse. *Optics and Lasers in Engineering*, 46(4) :306–310, 2008.
- [218] E. Audouard. Procédé et dispositif de marquage d’une surface nanostructures périodiques contrôlées. Brevet n°07 06427, 2007.



# Study of the femtosecond laser ablation plume, control and optimization of processes

This work aims to improve the understanding and the control of femtosecond laser ablation mechanisms through the study of optical emission from ablation plume induced with temporally shaped laser pulses.

The **chapter 1** is a summary of the bibliography on ablation in the femtosecond regime from the absorption of optical energy by the electronic system to the thermalization of electrons and ions and the induced thermodynamic evolution of the irradiated material. The consequences on the ablation products and plasma formation are discussed. The whole experimental device involved in this study is presented in the **chapter 2** with the description of the temporal tailoring of laser pulses by modulating the spectral phase through a spatial light modulator. The **chapters 3** and **4** present the results of the study of ablation plumes respectively induced from targets of aluminum and brass. Particular attention is paid to the influence of the temporal shaping of laser pulses and several optimizations of the interaction based on an evolutionary algorithm are described. In the case of aluminum, the experimental data are confronted with results of numerical simulations to provide interpretations of the ablation in femtosecond regime and of its response to the temporal shaping of laser pulses. These studies evidence the possibility of changing the energy coupling between laser pulses and the irradiated target, of influencing the proportions of ejected material in liquid form and in atomized form, of controlling the excitation of the ablation plume and the generation of micro and nanoparticles. The **chapter 5** concludes this work with an analysis of the periodic structure induced on the metal targets surface in femtosecond irradiation regime and with temporally shaped laser pulses. This chapter completes the study of the ejected matter behavior with an exploration of the structures induced on the non ablated material.

## Keywords :

Femtosecond laser ; Plasma ; Pulse shaping ; Thin film deposition ; Ripples

# Etude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés

Ce travail vise à accroître la compréhension et la maîtrise des processus d'ablation laser en régime femtoseconde en s'appuyant sur l'étude, en particulier spectroscopique, de l'émission optique du panache de matière ablatée par des impulsions dont on contrôle la fluence laser et la forme temporelle.

Le **chapitre 1** consiste en une synthèse de la bibliographie sur l'ablation en régime femtoseconde en partant de l'absorption de l'énergie optique par le système électronique, jusqu'à la thermalisation des électrons et des ions et à l'évolution thermodynamique consécutive subie par le matériau irradié. Les conséquences induites sur les produits de l'ablation et sur la formation du plasma sont abordées. L'ensemble du dispositif expérimental mis en jeu dans cette étude est présenté au **chapitre 2** avec en particulier la description de la mise en forme temporelle des impulsions laser par la modulation spectrale de leur phase à partir d'un modulateur spatial de lumière. Les **chapitres 3** et **4** présentent les résultats de l'étude des panaches d'ablation respectivement induits à partir de cibles d'aluminium et de laiton. Une attention particulière est portée à l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions et plusieurs optimisations de l'interaction sont décrites. Dans le cas de l'aluminium, les données expérimentales sont confrontées aux résultats de simulations numériques afin de proposer des schémas d'interprétation du phénomène d'ablation en régime femtoseconde et de sa réponse à la mise en forme temporelle des impulsions laser. Ces études ont permis de montrer la possibilité de modifier le couplage énergétique entre les impulsions laser et la cible irradiée, d'influencer les proportions de matière éjectée sous forme liquide et sous forme atomisée, de contrôler l'état d'excitation du panache d'ablation et enfin de maîtriser la génération de micro et nanoparticules. Le **chapitre 5** clôture ce travail par une analyse de la structuration périodique induite à la surface de cibles métalliques en régime femtoseconde puis en fonction de la forme temporelle employée pour le dépôt énergétique. Ce dernier chapitre permet de compléter l'étude des comportements de la matière éjectée par une exploration des structures adoptées par la matière non-ablatée.

## Mots clés :

Laser Femtoseconde ; Plasma ; Mise en forme d'impulsion ; Dépôt de couches minces ; Ripples