



HAL
open science

Amplification de l'énergie d'une source VUV cohérente à 125 nm dans une plume d'ablation de mercure

Laurent Philippet

► **To cite this version:**

Laurent Philippet. Amplification de l'énergie d'une source VUV cohérente à 125 nm dans une plume d'ablation de mercure. Physique [physics]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009. Français. NNT : . tel-00454923

HAL Id: tel-00454923

<https://theses.hal.science/tel-00454923v1>

Submitted on 9 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 PARIS XIII
INSTITUT GALILÉE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS XIII

Discipline : Physique

par

Laurent Philippet

Amplification de l'énergie d'une source
VUV cohérente à 125 nm dans une plume
d'ablation de mercure

Soutenue le 12 novembre 2009 devant le jury composé de :

M.	Luc Museur	Président du jury
M.	Louis Cabaret	Rapporteur
M.	Jean-Michel Pouvesle	Rapporteur
M.	Christian Alcaraz	
M.	Sébastien Chénais	
Mme	Marie-Claude Castex	Directrice de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé d'octobre 2006 à novembre 2009 au sein du laboratoire de Physique des Lasers de l'université Paris XIII. Je commencerai donc par remercier M. Charles Desfrancois, directeur du laboratoire, pour m'avoir permis de mener à bien mes travaux de recherche.

Je ne sais comment exprimer ma reconnaissance envers ma directrice de thèse Mme Marie-Claude Castex tant elle a été pour moi un moteur durant ces trois années. Elle a toujours été disponible et de très bons conseils. Je retiendrai d'elle son dynamisme débordant, son enthousiasme, son immense gentillesse, sa serviabilité sans limite et ses grandes qualités de chercheuse et notamment d'expérimentatrice. Elle a essayé tant bien que mal à m'apprendre à être attentionné, rigoureux, tenace et à faire preuve de soin dans la manipulation de notre matériel ô combien précieux. Chère Marie-Claude je pense que cela a payé. Ce fut un plaisir de travailler à tes côtés, tu m'as beaucoup appris.

Je remercie également les membres de mon jury : MM. Cabaret et Pouvesle qui ont bien voulu prendre le temps de rédiger un rapport sur mes travaux de thèse. Je remercie M. Alcaraz pour avoir accepté de faire partie de mon jury. Je le remercie aussi pour le prêt de son détecteur en or et pour l'intérêt qu'il a suscité sur mes recherches et qui a commencé à la conférence UVX 2008 à Dourdan.

Je ne pourrai oublier Sébastien Chénais dans ces remerciements. Malgré ton emploi du temps de premier ministre tu as toujours été disponible et à l'écoute. Tu as su me donner l'envie de mener jusqu'au bout les réflexions que nous avons eu tout au long de cette thèse. Je te remercie pour toute ton aide, que ce soit en salle de manip ou lors de passionnantes discussions. Merci également d'être un des seuls à comprendre mes jeux de mots et d'avoir joué le jeu en m'offrant ma datte de soutenance (que j'ai déjà mangée). J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler à tes côtés et je t'en remercie.

Je remercie bien sûr Sébastien Forget pour sa serviabilité, sa disponibilité, ses conseils que ce soit lors de discussions sur les cours d'optique en licence ou sur l'optique non linéaire et notamment sur le doublement de fréquence (et non doublage comme tu me l'as fait remarquer). Je tiens à te remercier très chaleureusement pour m'avoir aidé et conseillé dans mon rôle de moniteur. Ce fut également un plaisir de t'accompagner aux conférences EOS à Paris et CLEO à Munich. J'en garderai de très bons souvenirs

notamment des « beers gardens ». Merci aussi de m'avoir laissé gagner au tennis et au badminton car je sais que tu n'étais pas à fond et aussi pour les quelques parties de tarot à rebondissements. Merci pour toute l'aide que tu m'as apportée.

Je tiens également à remercier MM. Alain Siove et Dominique Adès, chimistes de l'équipe, pour m'avoir conseillé, aidé et permis d'utiliser leur matériel. J'ai pu ainsi préparer dans les meilleures conditions mes échantillons de PMMA et les solutions de colorant laser. Merci à vous deux.

Merci à Damien Riedel d'avoir accepté de venir nous voir au laboratoire pour échanger nos impressions et discuter de l'ablation laser avec la source VUV.

Un grand merci également à Luc Museur pour sa collaboration et nos nombreux échanges sur le sujet. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci de ton aide en salle de manip et notamment lorsque ton bras est le seul qui soit suffisamment long pour accéder au fond de la boîte à gants. Merci aussi pour tes nombreux coups de main avec le laser à colorant.

Je tiens à remercier chaleureusement Jeanne Solard et Alexis Fischer pour m'avoir permis d'utiliser le matériel de l'IUT et notamment le microscope et le profilomètre.

Merci à Hadi Rabbani, ami et voisin de salle de manip, pour nos échanges et discussions. Je te souhaite courage et réussite dans ce que tu entreprendras.

Je n'oublierai pas de remercier tous les autres membres de l'équipe Lumen : Azzedine Boudrioua ainsi que les anciens membres que j'ai pu cotoyer : Hakim Choukri, Philippe Taillepiere, Mélanie Lebental, Amanda Martinez-Gil, Quentin Ripault et Abdallah Slablab.

Merci à la société Andor et plus particulièrement à Séverine Dubroecq pour nous avoir prêté une de leur caméra ICCD que nous avons utilisée pour toutes les expériences d'imagerie qui seront présentées dans ce manuscrit. Sans cette caméra, tous ces résultats n'auraient pas pu être obtenus. Je lui en suis donc extrêmement reconnaissant.

Merci à Mmes Mireille Cuniot-Ponsard et Françoise Bridou, du laboratoire Charles Fabry, pour avoir réalisé sur mesure une lame séparatrice 50/50 à 125 nm. Cette lame a été déterminante dans la mise place d'un interféromètre.

Merci à Michel Fosse et Albert Kaladjian de l'atelier de mécanique pour leur disponibilité, leur grande serviabilité et leur précieuse aide notamment dans les conceptions de la cuve à mercure, de l'atténuateur d'intensité variable à 193 nm et du système d'amortissement des vibrations de la pompe de la boîte à gants. Je les remercie également pour les multiples pièces mécaniques réalisées par leurs soins. Je n'oublierai pas non plus toutes les fois où ils m'ont aidé à sortir de situations plus que délicates.

Merci également à Julien De Lapeyre De Bellair et à Fabrice Wiotte pour leur gentillesse, leur aimabilité et leur constante disponibilité. Je les remercie tous les deux pour la réalisation de plusieurs dispositifs électroniques tels que les amplificateurs de tension, le générateur de délais etc. Mention spéciale à Julien pour son sang froid, sa concentration de grand maître tibétain lorsqu'il faut absolument souder la dernière patte du détecteur qui n'est pas encore cassée au dernier tout petit contact qui marche encore. Un grand moment de soudure avec loupe binoculaire.

Merci à Thierry Billeton pour son aide dans la réalisation du hublot de la cuve à mercure, pour les polissages des prismes de Pellin-Broca et des hublots en LiF, pour

ses astuces de nettoyage d'optique. Je t'en suis grandement reconnaissant.

Merci à Sabine Barbut, Martine Alster, Solen Guezennec et Nathalie Frogier de l'administration pour toute l'aide qu'elles m'ont apportée.

Merci à mes collègues Jean-Christophe Gillet dit « JC1, la perfection au masculin » et Jean-Christophe Pouilly dit « JC2 » pour tous les bons moments que nous avons pu partager ensemble. Un grand merci à JC2, pour ses calembours et contrepèteries, et que je qualifierai de spécialiste de jeux de mots pouilly.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres du laboratoire en général qui ont su créer une ambiance conviviale et chaleureuse propice au bon déroulement de cette thèse.

Enfin, merci à toute ma famille et à la femme de ma vie pour m'avoir soutenu, supporté et attendu...

Table des matières

Introduction	5
1 Etat de l'art des sources VUV	7
1.1 Introduction	7
1.2 Sources basées sur des processus d'optique non linéaire	8
1.2.1 Les gaz rares	9
1.2.2 Les vapeurs métalliques	9
2 Outils théoriques d'optique non linéaire	11
2.1 Introduction	11
2.2 Position du problème	12
2.3 Expression de l'intensité VUV générée	14
2.3.1 Intensité VUV dans le cas de faisceaux collimatés	14
2.3.2 Intensité VUV dans le cas de faisceaux focalisés	18
2.4 Indice de la vapeur de mercure en fonction de la longueur d'onde	18
2.5 Expression du désaccord de phase	22
2.6 Expression de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre	24
3 Source VUV à 125 nm	27
3.1 Introduction	27
3.2 Principe de la source	28
3.3 La source VUV	31
3.3.1 Montage expérimental	31
3.3.2 Caractérisations des faisceaux	43
3.4 Résumés des travaux des thèses précédentes sur la source VUV	54
3.5 Notre contribution à la source	55
3.5.1 Principe d'amplification	55
3.5.2 Choix du laser de vaporisation	56
3.5.3 Montage expérimental	59
3.6 Optimisation de la source avec le principe d'amplification	61
3.6.1 Estimation de la surface de focalisation sur le mercure	62

3.6.2	Nature du rayonnement amplifié	63
3.6.3	Energie VUV en fonction de la géométrie de la plume	64
3.6.4	Energie VUV en fonction de l'énergie du laser ArF	66
3.6.5	Influence de la pression d'argon	67
3.6.6	Saturation de l'énergie VUV avec l'énergie des faisceaux incidents	69
3.6.7	Energie VUV maximale obtenue et discussion	72
3.7	Conclusion du chapitre	74
4	Etude de la plume d'ablation de mercure	77
4.1	Introduction	77
4.2	L'ablation laser du mercure	79
4.2.1	Modèles décrivant l'ablation laser	79
4.2.2	Description simple de l'ablation laser d'un métal	81
4.2.3	Récapitulatif	84
4.2.4	Quelques ordres de grandeur sur l'ablation laser du mercure	84
4.2.5	Longueur d'absorption du rayonnement incident dans le mercure	85
4.2.6	Chauffage par laser : température de surface	86
4.3	Montage expérimental	94
4.3.1	Fonctionnement de la caméra rapide	95
4.3.2	Le monochromateur Jobin Yvon SPEX 270M	97
4.4	Spectroscopie de la plume de mercure	98
4.4.1	Spectres résolus en temps	98
4.4.2	Spectres d'émission en fonction de la hauteur dans la plume	105
4.4.3	Peut-on estimer simplement la température de la plume ?	107
4.5	Imagerie de la plume résolue en temps	110
4.5.1	Expansion dans le vide	111
4.5.2	Etude de l'expansion de la plume dans l'argon	117
4.5.3	Conclusion	127
4.6	Expériences de fluorescence induite par laser	128
4.6.1	Mesure de la vitesse des atomes à l'état fondamental par LIF	131
4.6.2	Ecart de vitesses entre LIF et luminescence propre	132
4.6.3	Profils de temps de vol avec distribution de vitesse de Maxwell	134
4.6.4	Profils « semi-maxwelliens » et « maxwelliens »	138
4.6.5	Comparaison profil maxwellien/expérience	139
4.6.6	Conclusion	143
4.7	Estimation du nombre d'atomes dans la plume	144
4.7.1	Mesure du profil de densité d'atomes de mercure	144
4.7.2	Méthodes pour estimer la densité d'atomes d'un plasma	146
4.7.3	Densité absolue par mélange à 4 ondes en faisceaux collimatés	148
4.7.4	Conclusion	152
4.8	Conclusion du chapitre	153

5	Discussion	155
5.1	Introduction	155
5.2	Influence de la plume d'ablation sur les conditions d'accord de phase	156
5.2.1	Notations	156
5.2.2	Fonction d'accord de phase en faisceaux focalisés dans une plume	157
5.2.3	Conditions d'accord de phase à la résonance à deux photons	159
5.2.4	Conditions d'accord de phase à la résonance à trois photons	161
5.2.5	Influence de la forme de la plume	165
5.3	Rôle de la transition à deux photons	166
5.4	Origine du délai optimal	169
5.4.1	Etude du délai optimal dans le vide	169
5.4.2	Etude du délai optimal dans l'argon	172
5.5	Conclusion du chapitre	175
6	Utilisation du rayonnement VUV	177
6.1	Introduction	177
6.2	Manipulation du faisceau VUV dans une boîte à gants	179
6.2.1	Propagation du faisceau	179
6.2.2	Description de la boîte à gants	181
6.2.3	Détection du faisceau VUV	183
6.2.4	Caractérisation du faisceau VUV	184
6.3	Structuration de polymères organiques avec le VUV	186
6.3.1	Point de départ	186
6.3.2	Tentatives d'ablation directe	186
6.3.3	Expériences de structuration	188
6.4	Expériences d'interférométrie	191
6.4.1	Stabilité de la figure d'interférences	191
6.4.2	L'interféromètre	192
6.5	Conclusion du chapitre	195
	Conclusion et perspectives	197
	Bibliographie	199
	Annexes	209
	Annexe 1 : Origine physique des effets non linéaires	209
	Annexe 2 : Angle de déviation pour un prisme de Pellin-Broca	214
	Annexe 3 : Spectromètre « prisme de Pellin-Broca + PM »	216
	Annexe 4 : Procédure d'étalonnage des PMs	218
	Annexe 5 : Courbes de sensibilité de l'or	227

Introduction

L'objectif de cette thèse est de construire une source cohérente, intense, pulsée, accordable ou non émettant autour de 125 nm (10 eV) en développant un principe d'amplification original puis de le mettre en œuvre pour mener des expériences de nanostructuration. La région de l'ultraviolet du vide (que l'on appellera par la suite VUV pour **V**acuum **U**ltra**V**iolet) concerne un vaste champ d'applications car, à cette énergie, les photons interagissent efficacement avec la matière qu'elle soit sous forme gazeuse, liquide ou solide. D'autre part une courte longueur d'onde présente un intérêt certain pour la nanostructuration. Enfin, l'excitation autour de 125 nm permet d'atteindre différents états électroniques de petites molécules (H_2 , O_2 , CO_2 etc.) dont le rôle est prépondérant pour la physico-chimie de l'atmosphère ou des milieux interstellaires. La fenêtre Lyman- α à 121.6 nm, correspondant à un très faible coefficient d'absorption de O_2 (0.3 cm^{-1}) est bien connue en astrophysique. La fenêtre de longueurs d'onde comprises entre 105 et 130 nm présente un grand intérêt car ce domaine correspond aux plus petites longueurs d'onde accessibles où il existe encore des matériaux optiques transparents (LiF , MgF_2). De plus le rayonnement VUV peut se propager dans une atmosphère purgée d'eau et d'oxygène. L'utilisation d'une boîte à gants, par exemple remplie d'un gaz transparent au rayonnement VUV (tel que l'argon ou l'azote), offre la possibilité de manipuler facilement le faisceau.

Depuis plusieurs années, la création et l'utilisation de rayonnement VUV ont fait l'objet de nombreux travaux à la fois théoriques et expérimentaux.

Parmi les applications fondamentales, nous pouvons citer : la spectroscopie d'excitation à un photon VUV accordable avec détection de l'absorption ou de la fluorescence, la spectroscopie résolue en temps, la spectroscopie de photodissociation avec détection et analyse sélective des produits de réaction, la spectroscopie d'ionisation qui étudie les fragments (ions ou photoélectrons) à l'aide de techniques usuelles de spectrométrie de masse, etc.

Dans un domaine plus appliqué, nous pouvons citer : la nanostructuration des matériaux optiques (verres, cristaux, molécules et polymères organiques etc.) et la photochimie, la photogravure avec ablation de matière et la photolithographie. Plus récemment, de nouvelles applications liées aux micro- et nanotechnologies ont renforcé la nécessité de disposer de sources cohérentes, faciles d'utilisation dans un domaine spectral où des

optiques peuvent être utilisées. De telles sources, par comparaison aux lasers excimères UV de faible cohérence, sont intéressantes pour produire par interférométrie ou par ablation directe des motifs de petites dimensions (inférieures à 100 nm).

Une source cohérente produisant un rayonnement à 125 nm à partir de faisceaux laser dans une vapeur de mercure à température ambiante a été développée dans l'équipe sous la direction de Marie-Claude Castex. Ce rayonnement est obtenu par somme de fréquences résonnant du troisième ordre. Cette source a déjà fait l'objet, par le passé, d'une étude approfondie. La motivation principale de cette thèse a pris naissance autour de l'idée originale de Marie-Claude Castex d'augmenter l'énergie de la source par vaporisation du mercure liquide. Cette vaporisation conduit à la formation « d'une plume d'ablation » utilisée comme nouveau milieu non linéaire. Sa caractérisation complète a été menée durant ces trois années.

Ce manuscrit s'articulera de la façon suivante.

Nous commencerons dans le chapitre 1 par un état de l'art non exhaustif des différentes techniques existantes pour mettre en place une source VUV.

Le chapitre 2 contient les outils théoriques d'optique non linéaire dont nous aurons besoin pour décrire l'interaction non linéaire dans le cas d'un profil de densité atomique de mercure modélisant la plume d'ablation.

La source VUV développée dans l'équipe sera présentée au chapitre 3. Nous y décrirons le montage expérimental de la source, sa caractérisation ainsi que le principe d'amplification. Nous chercherons dans cette partie à optimiser l'ensemble des paramètres expérimentaux qui ont une influence sur l'énergie VUV.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude du milieu non linéaire proprement dit. La mise en place de trois expériences complémentaires nous ont permis de déterminer des paramètres importants tels que le nombre d'atomes vaporisés, le profil de vitesses, le profil géométrique de densité, la densité absolue d'atomes etc.

Le chapitre 5 fera une synthèse des chapitres 3 et 4. Nous utiliserons les résultats obtenus au chapitre 4 sur la caractérisation de la plume pour tenter d'interpréter les variations, observées au chapitre 3, du signal VUV avec les différents paramètres de l'expérience. Les conditions d'accord de phase y seront examinées.

Nous verrons dans le chapitre 6 qu'à l'inverse d'un système sous vide, la manipulation du rayonnement VUV est rendue extrêmement facile dans une boîte à gants. Cela nous a permis de caractériser le faisceau VUV, d'obtenir des structures périodiques par lithographie et de mettre en place un interféromètre.

Chapitre 1

Etat de l'art des sources VUV

1.1 Introduction

Le rayonnement VUV (pour **V**acuum **U**ltra**V**iolet) correspond au domaine de longueur d'onde compris entre 105 et 200 nm. Ces limites sont imposées, d'une part par la très forte absorption de l'air (bandes de Schuman-Runge de l'oxygène moléculaire), et d'autre part par la limite de transmission du fluorure de lithium (105 nm), dernier matériau optique transparent (avec le fluorure de magnésium à 115 nm). Pour dresser un état de l'art (non exhaustif) des sources VUV, nous allons distinguer ici trois catégories : le rayonnement synchrotron, les lasers excimères et les sources basées sur des processus d'optique non linéaire dans les gaz ou les vapeurs métalliques. Nous porterons plus particulièrement notre attention sur ces dernières sources qui sont l'objet de notre étude.

L'intérêt présenté par des sources VUV pulsées, intenses, accordables s'est concrétisé par des réalisations de différentes importances. Même si la nature du rayonnement produit est très différente des autres catégories de sources citées plus haut, nous pouvons mentionner, à titre d'exemple de rayonnement VUV (ou XUV), les sources synchrotron. Il existe maintenant une cinquantaine de synchrotrons dans le monde. Ces rayonnements sont ici produits par des particules chargées qui subissent une accélération le long d'une trajectoire courbe. Les points forts de ces sources sont l'accordabilité, l'intensité et la grande stabilité. Cependant, étant par nature reliés à des accélérateurs, ces outils peuvent difficilement être classés parmi la catégorie des sources de laboratoire. Le laser à électrons libres (LEL) peut aussi être classé parmi ces sources.

Les lasers excimères (ou de façon plus générale exciplexes) sont historiquement les premiers lasers émettant dans l'UV. En tant que sources de laboratoire, les lasers excimères sont des produits industriels (Sopra, Lumonics, Neweks etc.)

Le terme exciplexe désigne une molécule stable à l'état excité et qui est dissociative à l'état fondamental. On a recours à une décharge électrique très puissante (pompage) pour créer les espèces excitées et obtenir l'état émetteur à l'origine du rayonnement. Ainsi l'inversion de population est automatique. Ces lasers émettent des impulsions

allant de quelques ns à quelques centaines de ns et à des fréquences allant de quelques dizaines de Hz au kHz. Ce sont des sources puissantes émettant dans l'UV (quelques dizaines de mJ à plusieurs J par impulsion). Il en existe à diverses longueurs d'onde en fonction du mélange gazeux utilisé : XeF (351 nm), XeCl (308 nm), KrF (248 nm), KrCl (222 nm), ArF (193 nm), F₂ (157 nm) etc. et en cours d'étude Ar₂ (126 nm). Ce type de laser trouve des applications dans le domaine scientifique (pompages des lasers à colorant), dans l'industrie (photolithographie pour les semi-conducteurs, usinage) et dans le médical (ophtalmologie, rectification de la cornée). Cependant, l'inconvénient de ces lasers réside dans leur faible cohérence temporelle et spatiale ainsi que leur qualité de faisceau médiocre rendant l'interférométrie difficile. De plus ils n'émettent qu'à des longueurs d'onde fixes.

Notons qu'il existe des sources incohérentes VUV à spectre plus ou moins large obtenues par différents moyens d'excitation (décharge électrique, micro-ondes, plasma etc.). Il existe depuis peu des sources incohérentes commerciales dans le VUV. Par exemple, Hamamatsu développe une source constituée d'une lampe deutérium et d'une fenêtre en MgF₂ présentant un spectre large dans le domaine VUV allant de 115 nm à 400 nm (centrée sur 160 nm). Dans le cas de sources VUV incohérentes, citons également le rayonnement issu de plasmas générés par laser [1].

1.2 Sources basées sur des processus d'optique non linéaire dans les gaz rares ou les vapeurs métalliques

Une large gamme d'accordabilité pourra être obtenue par des méthodes indirectes de conversion de fréquence offertes par l'optique non linéaire. Ces sources sont cohérentes mais ont des énergies et des rendements en général plus faibles. Pour produire un rayonnement dans le domaine ultraviolet, la méthode la plus simple reste le mélange de fréquences dans un cristal présentant un fort coefficient de susceptibilité non linéaire du deuxième ordre (par exemple le KTP ou le BBO). La solution consiste alors à utiliser un laser accordable dans le visible : laser à colorant, laser solide, OPO (**O**scillateur **P**aramétrique **O**ptique) dont la gamme de longueurs d'onde est facilement étendue dans l'UV par mélange non linéaire du deuxième ordre. Hélas il n'existe pas encore de cristaux permettant d'obtenir des rayonnements efficaces de longueur d'onde inférieure à 190 nm. Certains cristaux (fluorures ou borates) sont transparents jusqu'à 160 nm mais les conditions d'accord de phase sont difficiles à réaliser [2, 3]. Il faut donc avoir recours à des processus d'optique non linéaire d'ordre supérieur dans des gaz ou dans des vapeurs métalliques pour obtenir du rayonnement VUV. Les sources basées sur la conversion de fréquences non linéaire du troisième ordre par mélange à quatre ondes restent le moyen le plus largement utilisé.

On distingue deux processus de mélange à quatre ondes : le mélange somme (le triplement en est un cas particulier) dans lequel les trois fréquences des lasers sources s'ajoutent pour donner $\omega_{VUV} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ et le mélange différence pour lequel $\omega_{VUV} = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$. Le processus est plus efficace de plusieurs ordres de grandeur

si on utilise des effets résonnants entre niveaux atomiques, comme nous le verrons au prochain chapitre.

Dans le cas de sources VUV cohérentes, citons également la génération d'harmoniques élevées par interaction laser-plasma [4]. Ces sources sont en développement rapide grâce à l'utilisation de lasers intenses ultracourts (fs) et de grande puissance crête (GW voire plus).

1.2.1 Les gaz rares

La conversion dans les gaz rares a été systématiquement étudiée par Hilbig *et al.* dans le cas non résonnant [5] (110 à 129 nm par somme de fréquences et 160 à 207 nm par différence de fréquences dans le xénon) et par Hilber *et al.* dans le cas résonnant [6] (72.5 à 83.5 nm par somme de fréquences et 127 à 180 nm par différence de fréquences dans le krypton). Une utilisation systématique des processus somme et différence résonnants à deux photons dans les gaz rares xénon et krypton permet de couvrir pratiquement « sans trou » la gamme 72-210 nm [7, 8, 9]. Leur faisabilité a été démontrée avec des efficacités de conversion typiques allant de 10^{-7} (non résonnant) à 10^{-3} (résonnant) [10] et des puissances crête allant de 0.1 W à 1 kW (énergies entre 1 nJ et 10 nJ).

1.2.2 Les vapeurs métalliques

Le mélange à quatre ondes est plus efficace dans le cas des vapeurs métalliques que dans celui des gaz rares notamment à cause d'effets de double ou triple résonances. La génération de rayonnement VUV accordable a été obtenue dans de nombreuses vapeurs métalliques telles que le strontium, le calcium, le magnésium, le zinc, le plomb, le barium et le mercure. Pour ces vapeurs métalliques, il est courant d'utiliser un gaz tampon (hélium, argon ou krypton) pour optimiser les conditions d'accord de phase et confiner la vapeur. La technique du mélange à quatre ondes dans les vapeurs métalliques remonte aux premières expériences de Hodgson *et al.* [11]. qui ont utilisé pour la première fois la vapeur de strontium pour produire une lumière cohérente de 178 à 196 nm. Wallace *et al.* [12] ont utilisé le même processus pour générer du VUV entre 140 et 160 nm dans une vapeur de magnésium.

Bien que le magnésium ou même le zinc puisse générer une lumière cohérente en dessous de 130 nm, le mercure reste le milieu le plus approprié si l'on veut atteindre des domaines de plus courtes longueurs d'onde (100-130 nm) avec une bonne efficacité de conversion. En effet le mercure présente plusieurs avantages. Il existe à l'état liquide à température ambiante (ce qui lui confère une pression de vapeur saturante élevée : 1.8×10^{-3} mbar à 20 °C) et présente un spectre riche, contenant un nombre important de niveaux directement accessibles avec des photons visibles et UV. Avec un laser accordé sur une résonance à deux photons appropriée, des efficacités allant jusqu'à 0.5 % ont typiquement été obtenues par Hilbig *et al.* sur les transitions entre le niveau fondamental et les niveaux $7s^1S_0$, $6d^1D_2$ et $7d^1D_2$ [13]. Ils obtiennent ainsi un rayonnement VUV accordable entre 105 et 127 nm par somme de fréquences et entre 161 et 249 nm par différence de fréquences. Tomkins et Mahon [14, 15, 16] ont également utilisé le

niveau résonnant à deux photons $7s\ ^1S_0$ pour engendrer par somme et différence de fréquences du rayonnement VUV en faisceaux focalisés ou en faisceaux parallèles. Des rayonnements accordables de plus courtes longueurs d'onde ont également été obtenus entre 83 et 94 nm ainsi qu'entre 87.5 et 105 nm [17]. La manipulation de ces derniers rayonnements est rendue d'autant plus difficile par l'absence de matériau optique transparent.

De plus, grâce à la haute limite d'ionisation du mercure ($84\ 184\ \text{cm}^{-1}$), les niveaux $np\ ^1P_1$ (avec $n > 8$) contribuent à une quasi-résonance à trois photons. Ce principe est utilisé notamment par Muller *et al.* [18] qui, dans un four (ou « heat pipe ») à mercure d'un mètre de long, et à partir de trois lasers distincts (dont les longueurs d'onde sont judicieusement choisies pour optimiser les conditions d'accord de phase), obtiennent la plus grande efficacité de conversion connue : 5 % (1.1 mJ à 130 nm).

Retenons que la génération de rayonnement VUV par somme de fréquences dans les vapeurs métalliques permet d'atteindre des efficacités de conversion allant de 10^{-7} à 5×10^{-2} et des puissances crête allant de 10 W à 1 kW. Mais le principal problème rencontré par l'utilisation de vapeurs métalliques est lié à l'emploi de four chauffé (dans le cas du mercure typiquement entre 150 et 200 °C pour obtenir des densités de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} at/cm³). Une attention toute particulière doit être portée sur la conception de ces fours afin de garantir l'homogénéité de la vapeur de mercure. De plus il faut éviter que la vapeur se condense sur les fenêtres limitant ainsi la « durée de vie » de la source.

Les premières sources continues Lyman- α [19, 20, 21] pour le refroidissement par laser d'atomes d'(anti-)hydrogène dans un piège magnétique constituent le « renouveau » des sources à mercure dans les années 2000 avec les nouveaux concepts basés sur la préparation cohérente d'états comme le « SCRAP » (Stark-Chirped Rapid Adiabatic Passage) [22] qui permettent d'augmenter d'un ordre de grandeur l'énergie VUV.

Le but est de profiter des résonances sans être gêné pour autant par la réabsorption du rayonnement émis. Pour cela il faut rendre le milieu transparent à une longueur d'onde (ici le VUV) pour laquelle il existe une raie d'absorption. Si on arrive à préparer individuellement chaque atome du milieu dans une superposition cohérente d'états avant de réaliser le mélange non linéaire, l'absorption peut totalement disparaître sans que la susceptibilité non linéaire du troisième ordre ne change.

Enfin citons une idée originale, sans heat pipe, développée par Hector *et al.* [23] où un jet supersonique de mercure est utilisé comme milieu non linéaire avec des densités comparables à celles des heat pipes. Cependant une efficacité de conversion de seulement 10^{-6} est obtenue.

Chapitre 2

Outils théoriques d'optique non linéaire

2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter tous les outils théoriques dont nous nous servirons pour décrire l'interaction non linéaire lors d'un processus de somme de fréquences du troisième ordre du type : $\omega_{VUV} = 2\omega_{UV} + \omega_{VIS}$ avec des faisceaux gaussiens (représentés par un paramètre confocal unique b) et dans le cas d'un profil de densité atomique de forme arbitraire $N(z)$ ¹. La solution à ce problème a été apportée dans toute sa généralité par Lago *et al.* [24] et nous reprendrons ici ses résultats. Dans notre cas, on peut toutefois retrouver ces mêmes résultats avec un modèle plus intuitif, décrit par exemple par Boyd [25] et qui généralise simplement le formalisme usuel à une densité quelconque.

Nous commencerons par établir les expressions des intensités de l'onde générée dans le cas de faisceaux collimatés et focalisés. Nous calculerons ensuite les paramètres qui interviennent dans ces expressions à savoir : l'indice du milieu non linéaire (ici la vapeur de mercure), le désaccord de phase et la susceptibilité non linéaire du troisième ordre. Avant de commencer la lecture de ce chapitre, le lecteur ou la lectrice pourra se reporter en annexe (6.5) où on traitera l'origine physique des effets non linéaires à partir d'un modèle simple d'électron élastiquement lié.

1. La convention adoptée pour ce manuscrit sera la suivante : z est la direction de propagation des faisceaux UV, visible et VUV, y est la direction normale à la surface de mercure et x est la troisième direction perpendiculaire.

2.2 Position du problème

Nous allons dans un premier temps rappeler la solution que prend l'équation de Helmholtz non linéaire dans un cas très simple, celui d'un milieu de densité uniforme $N(z) = N_0$ dans lequel le mélange à quatre ondes se fait avec des faisceaux collimatés, décrits simplement par des ondes planes. Nous introduirons le cas d'un profil $N(z)$ quelconque dans deux cas : pour des faisceaux collimatés puis pour des faisceaux focalisés.

Le premier cas (faisceaux collimatés) correspond expérimentalement à une situation où les intensités laser incidentes sont faibles sur le milieu non linéaire, mais où aucun effet de saturation ne vient compliquer *a priori* le processus. Nous verrons dans le chapitre 4 que ce cas nous servira à estimer la densité absolue d'atomes de mercure. Le deuxième cas sera étudié dans le chapitre 5.

Soit un milieu non linéaire de longueur L , s'étendant de $z = 0$ à $z = L$, de densité $N(z)$ quelconque (figure (2.1)). On introduit une densité de référence N_0 , qu'on prendra ici égale à la densité atomique à température ambiante. Cette densité est bien connue dans le cas d'une vapeur métallique à l'équilibre avec sa phase liquide (comme c'est le cas ici avec le mercure) car elle est égale à la densité de la vapeur saturante. On introduit le profil de densité normalisé :

$$\boxed{S(z) = N(z)/N_0} \quad (2.1)$$

La susceptibilité non linéaire est une caractéristique propre du milieu non linéaire et dépend de la structure électronique (et moléculaire) de ce dernier. Dans notre cas, le milieu non linéaire (vapeur de mercure) permettant la création de rayonnement VUV par mélange à quatre ondes est centro-symétrique (tous les gaz sont des milieux centro-symétriques : $\chi^{(2)} = 0$)². C'est pourquoi les phénomènes non linéaires observés dans les gaz résultent d'un processus d'ordre impair et le premier terme non nul de la susceptibilité non linéaire est celui du troisième ordre $\chi^{(3)}$ (qui s'exprime en m^2/V^2). Elle possède un certain nombre de symétries spatiales réduisant ainsi le nombre de termes non nuls du tenseur $\chi_{ijkl}^{(3)}$ (vingt et un éléments non nuls dont trois seulement sont indépendants).

La susceptibilité du troisième ordre étant toujours proportionnelle à la densité, nous la noterons :

2. Prenons quelques précautions à ce sujet. En effet il est rapporté dans la littérature quelques cas particuliers que l'on peut mentionner dans lesquels il est quand même possible de générer la deuxième harmonique dans de la vapeur de mercure. Hsu *et al.* [26] préparent, avec une lumière polarisée, les atomes de mercure dans un état $6s6p\ ^3P_1$ pour lequel la fonction d'onde n'est plus centro-symétrique. Ils forcent ainsi les atomes de mercure à osciller suivant une direction privilégiée. Bethune *et al.* [27] présentent plusieurs possibilités de génération de deuxième harmonique avec du $\chi^{(2)}$ et du $\chi^{(3)}$ dans des vapeurs neutres ou partiellement ionisées. Ils montrent comment le fait de focaliser fortement un faisceau laser peut suffire à briser la centro-symétrie et donner naissance à du $\chi^{(2)} \neq 0$ ou à des effets quadripolaires électriques et à des effets dipolaires ou quadripolaires magnétiques. Par exemple, en focalisant fortement un faisceau laser, cela peut conduire à une forte densité d'électrons libres (par ionisation de la vapeur) produisant un champ électrique statique permettant la génération de deuxième harmonique avec du $\chi^{(3)}$.

$$\boxed{\chi^{(3)}(z) = \chi_0^{(3)} S(z)} \quad (2.2)$$

Où $\chi_0^{(3)}$ représente la susceptibilité d'un ensemble d'atomes de densité N_0 . Les faisceaux gaussiens fondamentaux ω_{VIS} et ω_{UV} qui génèrent le signal harmonique ω_{VUV} seront supposés avoir le même paramètre confocal b , les mêmes waists (position z_0 et taille w_0) et être colinéaires³. Le problème plus général de faisceaux non colinéaires, de paramètres confocaux différents ou focalisés à des positions différentes a également été traité [28], mais nous ne le considérerons pas ici. Il se trouve que l'expression est formellement la même que celle du doublement de fréquence (alors qu'il s'agit ici d'un processus à quatre ondes avec une susceptibilité du troisième ordre, donc *a priori* quelque chose de plus compliqué).

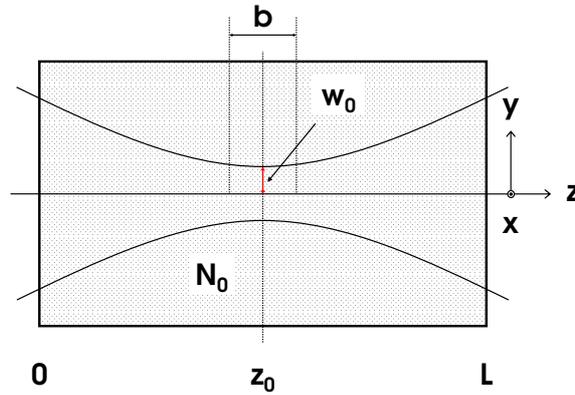


Figure 2.1 — Définition du milieu non linéaire (ici la vapeur de mercure) de longueur L , de densité N_0 dans lequel sont envoyés les faisceaux gaussiens de paramètres confocaux b et de waists w_0 en z_0 .

3. Le paramètre confocal est défini par $b = 2\pi w_0^2/\lambda$. Nous verrons plus tard que dans notre cas le faisceau UV est obtenu par doublement de fréquence du faisceau visible, nous avons donc $\omega_{UV} = 2\omega_{VIS}$ et il vient $b_{UV} = b_{VIS}$.

2.3 Expression de l'intensité VUV générée

2.3.1 Intensité VUV dans le cas de faisceaux collimatés

Nous traitons dans un premier temps le cas d'ondes planes monochromatiques, le cas des faisceaux gaussiens sera traité ensuite. Nous reprenons le raisonnement de Boyd [25] en l'appliquant simplement à une densité arbitraire. Notons que l'hypothèse de monochromaticité implique également, en toute rigueur, que les ondes sont continues (tant que la durée de l'impulsion est très grande devant la période optique, cette hypothèse reste valable). Notre mélange non linéaire fait intervenir trois ondes à trois fréquences différentes notées ω_{VIS} , ω_{UV} et ω_{VUV} . Le processus est régi par l'équation d'onde non linéaire, ou équation de Helmholtz qui relie la valeur du champ électrique local E_n à une fréquence ω_n à la valeur de la polarisation non linéaire P^{NL} , qui est la composante de Fourier de la polarisation totale à la fréquence ω_n . En écrivant la polarisation totale sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \quad (2.3)$$

puis en écrivant les quatre équations de Maxwell de façon à faire apparaître l'équation de propagation, la partie linéaire de la polarisation disparaît dans la constante diélectrique (liée à l'indice linéaire) car $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E}$; il reste l'équation de Helmholtz « classique » (linéaire) avec un terme supplémentaire qui apparaît comme un terme source, la polarisation non linéaire :

$$\nabla^2 \vec{E}_n(\vec{r}) + \frac{\omega_n^2}{c^2} \epsilon(\omega_n) \vec{E}_n(\vec{r}) = -\frac{\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Ici $\vec{E}_n(\vec{r})$ représente la composante de Fourier à ω_n du champ électrique total; ce n'est pas une fonction de t . Le véritable champ électrique (la valeur réelle en V/m) s'écrit, lui, en fonction du temps :

$$\widetilde{\vec{E}}_n(\vec{r}, t) = \vec{E}_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + C.C. \quad (2.5)$$

(avec C.C. : le complexe conjugué). L'amplitude du champ électrique est donc $\mathcal{E}_n = 2 \left\| \vec{E}_n(\vec{r}) \right\|$. Dans le cas où les ondes sont planes et se propagent avec un vecteur d'onde

selon z , on a $\nabla^2 \vec{E}_n(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \vec{E}_n}{\partial z^2}$. On considère également les ondes polarisées toutes de la même façon. On introduit l'enveloppe A_n définie dans un milieu homogène par :

$$E_n(z) = A_n(z) e^{ik_n z} \quad (2.6)$$

Pour prendre en compte une densité arbitraire, il faut écrire :

$$E_n(z) = A_n(z) e^{i \int k_n dz} \quad (2.7)$$

La fonction $A_n(z)$ traduit donc les variations de l'enveloppe sur des échelles beaucoup plus longues que la longueur d'onde. L'intégration, quand ce n'est pas précisé, est à considérer sur l'ensemble du milieu non linéaire placé avant z , c'est-à-dire :

$$\int k_n dz = \int_{-\infty}^z k_n(z') dz' \quad (2.8)$$

La polarisation non linéaire peut s'écrire comme un développement en puissances du champ électrique : on a vu que le premier terme non nul pour une vapeur atomique, milieu centrosymétrique, sera le terme d'ordre 3 faisant intervenir le cube du champ électrique. Ici seul nous intéresse le terme :

$$\begin{aligned} P_{VUV}^{NL} &= \epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega_{VUV}; \omega_{UV}, \omega_{UV}, \omega_{VIS}) E_{UV}(z) E_{UV}(z) E_{VIS}(z) \\ &= \epsilon_0 \chi^{(3)} A_{UV}^2(z) A_{VIS}(z) e^{i \int (2k_{UV} + k_{VIS}) dz} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Par ailleurs, quand on dérive deux fois par rapport à z l'amplitude complexe du champ électrique qui sépare la fonction enveloppe de la phase « naturelle » (équation (2.7)), on obtient dans le cas général :

$$\frac{\partial^2 E_{VUV}}{\partial z^2} = \left[-k_{VUV}^2 A_{VUV} + 2ik_{VUV} \frac{\partial A_{VUV}}{\partial z} + \frac{\partial^2 A_{VUV}}{\partial z^2} + A_{VUV} \frac{dk_{VUV}}{dz} \right] e^{i \int k_{VUV} dz} \quad (2.10)$$

On fait l'hypothèse de l'enveloppe lentement variable. Ceci consiste à dire que l'amplitude de l'onde harmonique générée varie sur une échelle beaucoup plus grande que la longueur d'onde optique. Concrètement cette hypothèse devient discutable seulement pour les impulsions ultracourtes qui ne contiennent que peu de cycles optiques. Mathématiquement cela se traduit en disant que sur une distance égale à une longueur d'onde optique, la dérivée par rapport à z de l'enveloppe ne bouge pratiquement pas. Cela s'écrit :

$$\frac{\Delta \left(\frac{\partial A_{VUV}}{\partial z} \right)}{\frac{\partial A_{VUV}}{\partial z}} \sim \frac{\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial A_{VUV}}{\partial z} \right) \lambda}{\frac{\partial A_{VUV}}{\partial z}} \ll 1 \quad (2.11)$$

Soit :

$$\left| \frac{\partial^2 A_{VUV}}{\partial z^2} \right| \ll \left| k_{VUV} \frac{\partial A_{VUV}}{\partial z} \right| \quad (2.12)$$

Le troisième terme entre crochets (équation (2.10)) est donc négligeable. D'autre part, le quatrième terme (qui n'est pas habituellement présent), traduit la variation du vecteur d'onde, donc de l'indice, induit par le profil quelconque de densité. Puisque cet

indice reste toujours proche de 1, ce terme est négligeable. En effet, le vecteur d'onde peut s'écrire :

$$k_{VUV}(z) = n(z) \frac{\omega}{c} = [1 + s(\omega)N(z)] \frac{\omega}{c} \quad (2.13)$$

avec $s(\omega)N(z) \ll 1$ où $s(\omega)$ sera défini un peu plus loin dans l'expression de l'indice (équation (2.29)). D'où $k_{VUV}^2 \sim \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$ alors que $\frac{dk_{VUV}}{dz} = \frac{dn(z)}{dz} \frac{\omega}{c} = s(\omega) \frac{dN}{dz} \ll \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$ car les variations de $N(z)$ ne peuvent pas être abruptes. Le quatrième terme peut effectivement être négligé par rapport au premier. On obtient alors, en injectant l'équation de Helmholtz avec ce qui précède :

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\omega_{VUV}^2}{c^2} \epsilon(\omega_{VUV}) - k_{VUV}^2 \right] A_{VUV} e^{i \int k_{VUV} dz} + 2ik_{VUV} \frac{\partial A_{VUV}}{\partial z} e^{i \int k_{VUV} dz} \\ & = -\frac{\omega_{VUV}^2}{\epsilon_0 c^2} P_{VUV}^{NL}(z) = -\frac{\omega_{VUV}^2}{c^2} \chi^{(3)} A_{UV}^2(z) A_{VIS}(z) e^{i \int (2k_{UV} + k_{VIS}) dz} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Mais le premier terme entre crochets s'annule, le vecteur d'onde d'une onde plane monochromatique dans un milieu de constante diélectrique $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$ étant par définition $k = n \frac{\omega}{c}$.

Il vient :

$$\frac{\partial A_{VUV}}{\partial z} = \frac{i\omega_{VUV}}{2cn_{VUV}} \chi^{(3)} A_{UV}^2(z) A_{VIS}(z) e^{i \int (2k_{UV} + k_{VIS} - k_{VUV}) dz} \quad (2.15)$$

Soit en posant $\Delta k = k_{VUV} - 2k_{UV} - k_{VIS}$

$$\frac{\partial A_{VUV}}{\partial z} = \frac{i\omega_{VUV}}{2cn_{VUV}} \chi^{(3)} A_{UV}^2(z) A_{VIS}(z) e^{-i \int \Delta k(z) dz} \quad (2.16)$$

Dans le cas général les amplitudes des enveloppes des ondes UV et visibles vont diminuer, car le VUV « se nourrit petit à petit à leurs dépens », mais ici les rendements sont tellement faibles qu'on peut évidemment négliger la « déplétion de la pompe » et supposer que le terme $A_{UV}^2(z) A_{VIS}(z)$ sera une constante en fonction de z .

L'intensité VUV générée après traversée d'un milieu de longueur L est donc :

$$\begin{aligned} I_{VUV}(L) &= \left| \int_0^L \frac{\partial A_{VUV}}{\partial z} dz \right|^2 \\ &= \frac{\omega_{VUV}^2}{4c^2} \left| \int_0^L \frac{\chi^{(3)}(z)}{n_{VUV}(z)} A_{UV}^2(z) A_{VIS}(z) e^{-i \int_{-\infty}^z \Delta k(z') dz'} dz \right|^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

On sort de l'intégrale, pour ce calcul :

- Les amplitudes $A_{UV}(z)$ et $A_{VIS}(z)$ car les ondes sont planes (pas de focalisation) et on a fait l'hypothèse de « non déplétion de la pompe » décrite juste avant.
- $n_{VUV}(z)$: même si celui-ci est amené à varier en fonction de z (dans la plume de vaporisation par exemple), il s'écrira toujours sous la forme $1 + s(\omega)N(z)$, où $N(z)$ est la densité atomique et puisqu'on est dans un milieu dilué, dans tous les cas $s(\omega)N(z) \ll 1$. Par conséquent la contribution à l'intégrale est quasi nulle (par rapport au terme oscillant et au $\chi^{(3)}$ qui lui varie proportionnellement à $N(z)$) et il est totalement inutile d'inclure ses variations dans le calcul.

D'où :

$$I_{VUV}(L) = \frac{\omega_{VUV}^2}{4c^2 n_{VUV}} I_{UV}^2 I_{VIS} \left| \int_0^L \chi^{(3)}(z) e^{-i \int_{-\infty}^z \Delta k(z') dz'} dz \right|^2 \quad (2.18)$$

En posant :

$$\chi^{(3)}(z) = \chi_0^{(3)} S(z) \quad (2.19)$$

Et puisque d'autre part le désaccord de phase est toujours une quantité proportionnelle à la densité également (voir son expression au paragraphe (2.5)) on peut poser :

$$\Delta k = \Delta k_0 S(z) \quad (2.20)$$

où Δk_0 représente le désaccord de phase pour la densité de référence N_0 . L'intensité VUV générée peut donc se mettre sous la forme :

$$I_{VUV}(L) \propto I_{UV}^2 I_{VIS} \left| \chi_0^{(3)} \right|^2 F(\sigma, L) \quad (2.21)$$

Avec :

$$F(\sigma, L) = \left| \int_0^L S(z) e^{-i \Delta k_0(\sigma) \int_{-\infty}^z S(z') dz'} dz \right|^2 \quad (2.22)$$

où pour des raisons pratiques, nous avons introduit le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda = \omega/(2\pi c)$. Dans le cas particulier où $\Delta k_0(\sigma) = 0$ alors :

$$F(\sigma, L) = \left| \int_0^L S(z) dz \right|^2 = \frac{1}{N_0^2} \left| \int_0^L N(z) dz \right|^2 \quad (2.23)$$

Dans le cas où la densité est de plus uniforme entre $z = 0$ et $z = L$, on a $F(\sigma, L) = \frac{N^2}{N_0^2} L^2$,

soit :

$$\boxed{I_{VUV}(L) \propto I_{UV}^2 I_{VIS} \frac{N^2}{N_0^2} |\chi_0^{(3)}|^2 L^2} \quad (2.24)$$

Cette dernière expression fait apparaître que **le signal de somme de fréquences varie comme le carré de la densité atomique** : c'est la signature d'un processus cohérent. La fonction F tient compte des conditions d'accord de phase. Si les conditions d'accord de phase sont remplies, ce qui dans le cas d'ondes planes se traduit en disant que l'onde harmonique va à la même vitesse dans le milieu que la polarisation qui lui donne naissance : $\Delta k = 0$, alors les champs individuels rayonnés par chaque atome s'additionnent en phase de façon à produire une onde harmonique dont l'amplitude est proportionnelle à N , et donc l'intensité à N^2 .

2.3.2 Intensité VUV dans le cas de faisceaux focalisés

La théorie complète a été traitée soit par décomposition en spectre d'ondes planes soit par une méthode électromagnétique par Lago *et al.* [24], pour incorporer le cas de faisceaux gaussiens. Dans l'expression de l'intensité VUV (équation (2.21)), le facteur F doit simplement être modifié sous la forme :

$$F\left(\sigma, \frac{b}{L}\right) = \left| \frac{2}{b} \int_0^L \frac{S(z)}{\left[1 + i\frac{2}{b}(z - z_0)\right]^2} e^{-i\Delta k_0(\sigma) \int_{-\infty}^z S(z') dz'} dz \right|^2 \quad (2.25)$$

Dans le cas de faisceaux fortement focalisés : $b \ll L$, le facteur F prend la forme :

$$F\left(\sigma, \frac{b}{L}\right) = \begin{cases} \pi^2 (b\Delta k)^2 e^{b\Delta k} & \text{pour } b\Delta k < 0 \\ 0 & \text{pour } b\Delta k > 0 \end{cases} \quad (2.26)$$

Dans le cas de faisceaux faiblement focalisés : $b \gg L$, le facteur F prend la forme :

$$F\left(\sigma, \frac{b}{L}\right) = \left(\frac{2L}{b}\right)^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{\Delta k_0}{2} \int S(z) dz\right)}{\frac{\Delta k_0}{2} \int S(z) dz} \right|^2 \quad (2.27)$$

2.4 Indice de la vapeur de mercure en fonction de la longueur d'onde

Nous allons commencer par calculer l'indice en fonction de la longueur d'onde pour ensuite calculer le désaccord de phase. Puisque même pour des vapeurs denses, l'indice

reste très proche de 1, nous n'avons pas besoin dans le cadre de cette étude de considérer les corrections de champ local. On obtient :

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} = \epsilon_r = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{gj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega)} \quad (2.28)$$

où N est la densité atomique (m^{-3}), m la masse d'un électron et e la charge élémentaire. L'indice de réfraction est lié à la partie réelle du $\chi^{(1)}$ (l'absorption est quant à elle liée à la partie imaginaire du $\chi^{(1)}$). Cette expression peut être obtenue de façon totalement **classique** avec le modèle de l'électron élastiquement lié. Dans ce cas, on doit introduire « phénoménologiquement » la notion de force d'oscillateur f_j ainsi que le terme γ_j qui traduit une « force de frottement fluide »⁴.

Puisque n est proche de 1, on peut approximer la relation ci-dessus par la suivante :

$$n - 1 \approx \frac{n^2 - 1}{2} = Ns(\omega) = N \frac{e^2}{2m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_{gj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega)} \quad (2.29)$$

L'expression quantique rigoureuse (voir démonstration dans [25], p. 161) est nécessaire si l'on veut introduire proprement la force d'oscillateur, mais aussi et surtout les populations des différents niveaux (dans notre cas, $6s$ et $7s$ voire $9p$), ce qui ne peut pas se faire avec un modèle classique. L'expression la plus générale obtenue en utilisant la théorie des perturbations de la fonction d'onde, avec le formalisme de la matrice densité, est (p. 164 dans [25]) :

$$\chi_{ij}^{(1)} = n^2 - 1 = \frac{N}{\hbar\epsilon_0} \sum_{m,n} \rho_{mn}^{(0)} \left[\frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{(\omega_{nm} - \omega - i\gamma_{nm})} + \frac{\mu_{nm}^i \mu_{mn}^j}{(\omega_{nm} + \omega + i\gamma_{nm})} \right] \quad (2.30)$$

Avec $\rho_{mn}^{(0)}$ la population de l'état m (le zéro en exposant signifie que c'est le développement à l'ordre zéro de cette population) et μ_{mn}^i l'élément de matrice du moment dipolaire. A noter que cette formule n'est pas rigoureusement valide à l'approche des résonances (voir [25], p. 137), où une approche traduisant le couplage fort entre l'atome et le rayonnement est nécessaire. Elle se simplifie dans le cas d'une vapeur qui est un milieu isotrope (ce qui nous affranchit des indices i et j qui n'ont un sens que dans des cristaux biréfringents) sous la forme :

$$\chi_{ij}^{(1)} = n^2 - 1 = \sum_{m,n} \rho_{mn}^{(0)} \frac{2\omega_{nm} |\mu_{mn}|^2 N}{\hbar\epsilon_0} \left[\frac{1}{(\omega_{nm}^2 - \omega^2) - 2i\gamma_{nm}\omega + \gamma_{nm}^2} \right] \quad (2.31)$$

Le terme en γ_{nm}^2 du dénominateur est négligeable car $|2\gamma_{nm}\omega| \gg \gamma_{nm}^2$ (γ_{nm} est lié

4. Cette expression a été obtenue en prenant la convention $e^{-i\omega t}$; si on utilise la convention $e^{+i\omega t}$, le terme dissipatif du dénominateur devient $+i\gamma_j\omega$ à la place du $-i\gamma_j\omega$. Cela change le signe de la partie imaginaire de $\chi^{(1)}$ ou de ϵ_r , ce qui est logique car selon qu'une onde plane est décrite par $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t}$ ou $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t}$, c'est le signe de la partie imaginaire de k qui décrira une absorption ou un gain. Par ailleurs, on négligera ce terme dissipatif tant qu'on n'est pas intéressé par les valeurs (élevées) de l'indice au voisinage proche des résonances.

au temps de vie, de l'ordre du GHz tandis que ω est une fréquence optique). Il faut ajouter à cette expression un facteur $1/3$ (p. 165 dans [25]) pour tenir compte du fait que la somme porte sur tous les sous-niveaux magnétiques et que seulement $1/3$ des transitions auront leur moment dipolaire de transition parallèle au champ incident. En introduisant la force d'oscillateur :

$$f_{mn} = \frac{2m\omega_{nm}|\mu_{mn}|^2}{3\hbar e^2} \quad (2.32)$$

L'expression devient donc :

$$\chi^{(1)} = n^2 - 1 = \sum_{m,n} \rho_{mn}^{(0)} \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \left[\frac{f_{mn}}{(\omega_{nm}^2 - \omega^2) - 2i\gamma_{nm}\omega} \right] \quad (2.33)$$

Ce qui est identique à l'expression classique si ce n'est ce facteur 2 sur le terme d'amortissement qui n'est lié qu'à un problème de définition ⁵.

Dans le cas du mercure, seules nous intéressent les populations des états $6s \ ^1S_0$ (que nous noterons $6s$) et $7s \ ^1S_0$ (que nous noterons $7s$) car dans notre expérience ce sont les seuls états qui sont susceptibles d'être peuplés significativement pendant la durée de l'interaction non linéaire. Pour information les forces d'oscillateur qui seront utilisées par la suite pour le calcul de l'indice (notamment dans le cadre des simulations numériques sur la densité atomique qui seront présentées au chapitre 4) sont données au tableau (2.1).

$$\chi_{Hg}^{(1)} = n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_n \left\{ \rho_{6s} \left[\frac{f_{gn}}{(\omega_{ng}^2 - \omega^2) - 2i\gamma_{ng}\omega} \right] + \rho_{7s} \left[\frac{f_{en}}{(\omega_{ne}^2 - \omega^2) - 2i\gamma_{ne}\omega} \right] \right\} \quad (2.34)$$

Où ρ_{6s} désigne la population de l'état fondamental $6s \ ^1S_0$, ρ_{7s} la population de l'état excité $7s \ ^1S_0$ et on a $\rho_{6s} + \rho_{7s} = 1$. Cette formule est bien identique à celle, dite de Sellmeier, utilisée par Mahon et Tomkins [14], aux termes dissipatifs près qui peuvent être négligés dès qu'on est loin des résonances à un photon :

$$\boxed{\frac{n(\sigma) - 1}{N_{Hg}} = \frac{r_e}{2\pi} \sum_{m,n} \frac{\rho(m)f_{mn}}{\sigma_{mn}^2 - \sigma^2}} \quad (2.35)$$

où on rappelle que $\sigma = 1/\lambda = \omega/(2\pi c)$, $\rho(m) = \rho_{mn}$ et $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$ le rayon classique de l'électron (2.818×10^{-13} cm).

5. Boyd l'introduisait dès le début dans son modèle classique.

Transition $6s \rightarrow i$	Energie (cm^{-1})	Force d'oscillateur (sans unité)
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6p\ ^3P_1$	39 412.300	2.40×10^{-2}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6p\ ^1P_1$	54 068.781	1.15
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 7p\ ^3P_1$	69 661.890	9.00×10^{-6}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 7p\ ^1P_1$	71 295.150	2.00×10^{-2}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 8p\ ^3P_1$	76 467.067	1.40×10^{-3}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 8p\ ^1P_1$	76 863.264	1.00×10^{-2}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6p'\ ^1P_1$	78 813.000	1.50×10^{-1}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 9p\ ^3P_1$	79 412.745	5.50×10^{-3}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 9p\ ^1P_1$	79 964.100	7.00×10^{-2}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 10p\ ^3P_1$	80 916.686	1.80×10^{-3}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 10p\ ^1P_1$	81 153.614	1.55×10^{-2}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 11p\ ^3P_1$	81 811.876	1.10×10^{-3}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 11p\ ^1P_1$	81 942.444	5.00×10^{-3}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 12p\ ^3P_1$	82 379.010	8.00×10^{-4}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 12p\ ^1P_1$	82 464.050	2.30×10^{-3}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 13p\ ^3P_1$	82 765.900	5.00×10^{-4}
$6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 13p\ ^1P_1$	82 823.940	1.10×10^{-3}
Transition $7s \rightarrow i$	Energie (cm^{-1})	Force d'oscillateur (sans unité)
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 6p\ ^3P_1$	24 515.943	2.20×10^{-3}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 6p\ ^1P_1$	9 859.462	1.50×10^{-1}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 7p\ ^3P_1$	5 733.647	1.10×10^{-1}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 7p\ ^1P_1$	7 366.907	1.24
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 8p\ ^3P_1$	12 538.824	1.20×10^{-4}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 8p\ ^1P_1$	12 935.021	2.90×10^{-2}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 6p'\ ^1P_1$	14 884.757	1.80×10^{-2}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 9p\ ^3P_1$	15 484.502	5.00×10^{-5}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 9p\ ^1P_1$	16 035.857	2.90×10^{-2}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 10p\ ^3P_1$	16 988.443	2.70×10^{-7}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 10p\ ^1P_1$	17 225.371	9.70×10^{-3}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 11p\ ^3P_1$	17 883.633	1.60×10^{-6}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 11p\ ^1P_1$	18 014.201	5.00×10^{-3}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 12p\ ^3P_1$	18 450.767	7.50×10^{-6}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 12p\ ^1P_1$	18 535.807	2.50×10^{-3}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 13p\ ^3P_1$	18 837.657	1.70×10^{-5}
$7s\ ^1S_0 \rightarrow 13p\ ^1P_1$	18 895.697	1.50×10^{-3}

Tableau 2.1 – Forces d'oscillateur entre les dix sept premiers états résonnants du mercure à l'état fondamental $6s^2\ ^1S_0$ et à l'état $7s\ ^1S_0$. Ces valeurs sont tirées de « Vacuum ultraviolet oscillator strengths of Hg measured by sum-frequency mixing », Smith *et al.*, Phys. Rev. A, **33** (5), 3172-3180 (1986).

2.5 Expression du désaccord de phase

Il vaut dans le cas de la somme de fréquences considérée dans cette étude :

$$\Delta k = k_{VUV} - 2k_{UV} - k_{VIS} \quad (2.36)$$

Soit en fonction du nombre d'onde :

$$\Delta k = 2\pi(n(\sigma_{VUV})\sigma_{VUV} - 2n(\sigma_{UV})\sigma_{UV} - n(\sigma_{VIS})\sigma_{VIS}) \quad (2.37)$$

Dans nos conditions, on travaille avec une seule fréquence variable, $\sigma_{VIS} = \sigma$, dans ce cas, le désaccord de phase devient :

$$\Delta k = 2\pi\sigma(5n(5\sigma) - 4n(2\sigma) - n(\sigma)) \quad (2.38)$$

Dans tous les cas le désaccord de phase est toujours une quantité **proportionnelle à la densité**. Puisque l'on veut prédire l'intensité du rayonnement harmonique produit par un profil de densité quelconque $N(z)$, nous séparons le désaccord de phase en deux fonctions :

$$\Delta k(\sigma, z) = C(\sigma, \rho_{6s})N(z) \quad (2.39)$$

où ρ_{6s} désigne la population de l'état fondamental. De façon équivalente, cette expression peut s'écrire en fonction d'une densité de référence égale à celle de la vapeur à température ambiante et d'un profil normalisé $S(z)$:

$$\boxed{\Delta k(\sigma, z) = \Delta k_0(\sigma, \rho_{gg})S(z)} \quad (2.40)$$

Expression de $\Delta k_0(\sigma, \rho_{gg})$

Cherchons l'expression du désaccord de phase $\Delta k_0(\sigma, \rho_{6s})$ correspondant au cas d'une vapeur de mercure à température ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$). Lorsqu'on chauffe un bain de mercure dans le vide à une température T , la pression de la phase vapeur est par définition, à l'équilibre thermodynamique, égale à la pression de vapeur saturante à cette température. Cette vapeur peut être assimilée à un gaz parfait pour en déduire sa densité. Les valeurs de pression de vapeur pour différentes températures sont tabulées dans [29]. Pour le travail théorique, il est plus aisé de réaliser un ajustement phénoménologique de la forme habituelle :

$$\log(P_{sat}) = A - B/T \quad (2.41)$$

Avec P_{sat} exprimée en bars et T en Kelvins. Pour le mercure l'ajustement donne $A = 5.024$ et $B = 3153$ K. A partir de l'équation des gaz parfaits, on en déduit la densité en at/m^3 :

$$N_{Hg} = \frac{P_{sat}(T)}{k_B T} \quad (2.42)$$

Nous avons tracé figure (2.2), la densité de vapeur saturante de mercure en fonction de la température. A température ambiante ($T = 20$ °C), la densité vaut :

$$\boxed{N_0 = 4.52 \times 10^{13} \text{ atomes}/\text{cm}^3}$$

Nous travaillons avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 625.7$ nm correspondant à la longueur d'onde centrale de la résonance à deux photons (rappelons que cela ne cause pas de problème car l'indice ne diverge pas à cette fréquence)⁶. Nous pouvons calculer le désaccord de phase en fonction de la densité :

$$\Delta k_0(\sigma = \sigma_{rs}, \rho_{gg} = 1) = C(\sigma = \sigma_{rs}, \rho_{6s} = 1) N_0 \quad (2.43)$$

Avec $C(\sigma = \sigma_{rs}, \rho_{6s} = 1) = 1.414 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, le calcul donne :

$$\boxed{\Delta k_0(\sigma = \sigma_{rs}, \rho_{6s} = 1) = 6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}}$$

Cette valeur est calculée pour une longueur d'onde de 625.702 nm $= 1/\sigma_{rs}$, soit exactement à la résonance à deux photons $= \sigma_{rs}$, mais reste quasiment constante car σ_{rs} n'est pas une résonance pour l'indice⁷.

6. Car il n'y a pas de résonance du $\chi^{(1)}$

7. Nous verrons au chapitre 4 que cette valeur de Δk_0 dépend des valeurs des forces d'oscillateur que l'on considère notamment de celle de la transition $6s \ ^1S_0 \rightarrow 9p \ ^1P_1$.

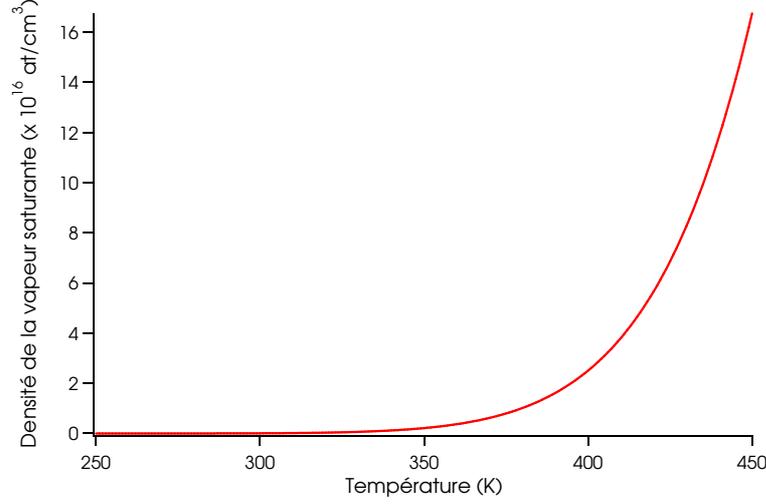


Figure 2.2 – Densité de vapeur saturante de mercure (at/cm³) en fonction de la température (K).

2.6 Expression de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre

Nous avons vu que la susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ est proportionnelle à la densité $N(z)$. Nous allons donner l'expression de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi_0^{(3)}$ qui est reliée à la densité à température ambiante N_0 . Cette expression est la somme de quarante huit termes mais nous garderons ici que le terme dominant lié à une résonance simultanée à deux et trois photons [25] :

$$\chi_0^{(3)}(-\omega_{VUV}; \omega_{UV}, \omega_{UV}, \omega_{VIS}) \propto N_0 \sum_i \frac{\rho_{6s} \langle 6s | \mu | i \rangle \langle i | \mu | 7s \rangle \langle 7s | \mu | 9p \rangle \langle 9p | \mu | 6s \rangle}{[\omega_{6s \rightarrow 9p} - (2\omega_{UV} + \omega_{VIS}) - i\gamma_{9p}] [\omega_{6s \rightarrow 7s} - 2\omega_{UV} - i\gamma_{7s}] [\omega_{6s \rightarrow i} - \omega_{UV} - i\gamma_i]} \quad (2.44)$$

Au dénominateur, le premier terme est relié à la résonance à trois photons, le deuxième à la résonance à deux photons et le troisième à la résonance à un photon. Les différents termes qui interviennent dans l'équation (2.44) sont :

- ω_{VUV} , ω_{UV} et ω_{VIS} : fréquences des rayonnements VUV, UV et visible
- ρ_{6s} : proportion d'atomes de mercure dans l'état fondamental 6s (population du niveau 6s)
- μ : opérateur moment dipolaire
- $\langle a | \mu | b \rangle$: élément de matrice dont le module au carré est lié, par la règle d'or de Fermi, à la probabilité pour l'atome de passer d'un état $|a\rangle$ à un état $|b\rangle$

(transition $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$)

- $\omega_{i \rightarrow f}$: fréquence du niveau d'énergie f couplé par un moment de transition avec le niveau fondamental i. Elle est reliée à l'énergie des niveaux par : $\Delta E = E_f - E_i = \hbar\omega_{i \rightarrow f}$
- γ_i : largeur du niveau i ($1/\gamma_i$ représente le temps caractéristique de relaxation du niveau i)

Cette expression suppose que tous les atomes de mercure sont initialement dans leur état fondamental $|6s\rangle$. La somme porte sur tous les états $|i\rangle$ possibles du mercure. Il faut donc prendre en compte tous les « chemins » possibles entre l'état fondamental $|6s\rangle$ et l'état « virtuel » $|i\rangle$. Dans cette expression, on voit que l'on a tout intérêt à minimiser le dénominateur en se plaçant exactement à la résonance à deux photons : $\omega_{6s \rightarrow 7s} - 2\omega_{UV} = 0$. On voit aussi que l'on peut minimiser le terme $\omega_{6s \rightarrow 9p} - (2\omega_{UV} + \omega_{VIS})$ en étant près de la résonance à trois photons mais il n'est pas souhaitable de se situer à une résonance exacte à trois photons car cela correspond aussi à une résonance à un photon (donc à une absorption) du photon VUV généré. Contrairement à la résonance à un photon, la résonance à deux photons n'induit pas de forte absorption des faisceaux lasers incidents (car une absorption due au $\chi^{(1)}$ est beaucoup plus probable qu'une absorption non linéaire due à du $\chi^{(3)}$).

Chapitre 3

Source VUV réalisée par mélange de fréquences dans une vapeur de mercure

3.1 Introduction

Ce chapitre se décompose en deux parties. Dans la première partie, nous commencerons par décrire le principe du mélange de fréquences utilisé dans notre source ainsi que les différents effets non linéaires du troisième ordre susceptibles d'être générés dans notre cas. Nous décrirons ensuite chaque élément constituant la source VUV telle qu'elle existait avant le commencement de cette étude. Cette source n'étant pas commerciale et pour un éventuel usage par d'autres équipes, nous avons volontairement mis beaucoup de détails concernant les appareillages, les techniques d'alignement et les caractérisations des faisceaux fondamentaux (énergie, longueur de cohérence, taille au waist, paramètre M^2 etc.). La description du montage et les caractérisations des faisceaux seront présentées séparément. Nous terminerons cette première partie par un résumé des travaux réalisés dans l'équipe avant le commencement de cette thèse.

La deuxième partie sera consacrée à la description du principe d'amplification de l'énergie de la source qui repose sur la vaporisation du mercure pour créer une plume d'ablation comme milieu non linéaire. Nous présenterons les résultats obtenus sur l'évolution de l'énergie VUV en fonction des paramètres de la source et de la plume de vaporisation. Une discussion plus approfondie de ces résultats expérimentaux sera l'objet du chapitre 5 car la compréhension globale des phénomènes physiques mis en jeu dans le processus de vaporisation du mercure nécessite la caractérisation complète de la plume qui sera présentée au prochain chapitre. Enfin nous terminerons par un récapitulatif des conditions expérimentales permettant d'obtenir le maximum d'énergie VUV à 125.14 nm.

3.2 Principe de la source

Le rayonnement VUV à 125.14 nm est obtenu par mélange à quatre ondes résonnant $\omega_{VUV} = 2\omega_{UV} + \omega_{VIS}$ dans une vapeur de mercure à température ambiante (figure (3.1)). Afin de générer un faisceau VUV intense, la résonance à deux photons entre le niveau fondamental $6s\ ^1S_0$ et le niveau excité $7s\ ^1S_0$ du mercure est utilisée (exaltation de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$). Cette transition correspond à une différence d'énergie de $63\ 928\ \text{cm}^{-1}$ (ou 7.93 eV). Elle peut être obtenue avec deux photons UV d'énergie 3.96 eV soit avec une longueur d'onde $\lambda_{UV} = 312.85\ \text{nm}$. Ces photons UV peuvent être générés par doublement de fréquence à partir d'un laser à colorant visible (ou éventuellement d'un OPO) qui fournit le photon ω_{VIS} à 625.7 nm. Ainsi le rayonnement VUV peut être obtenu à l'aide d'un seul laser à colorant accordable fournissant à la fois les photons visible et UV.

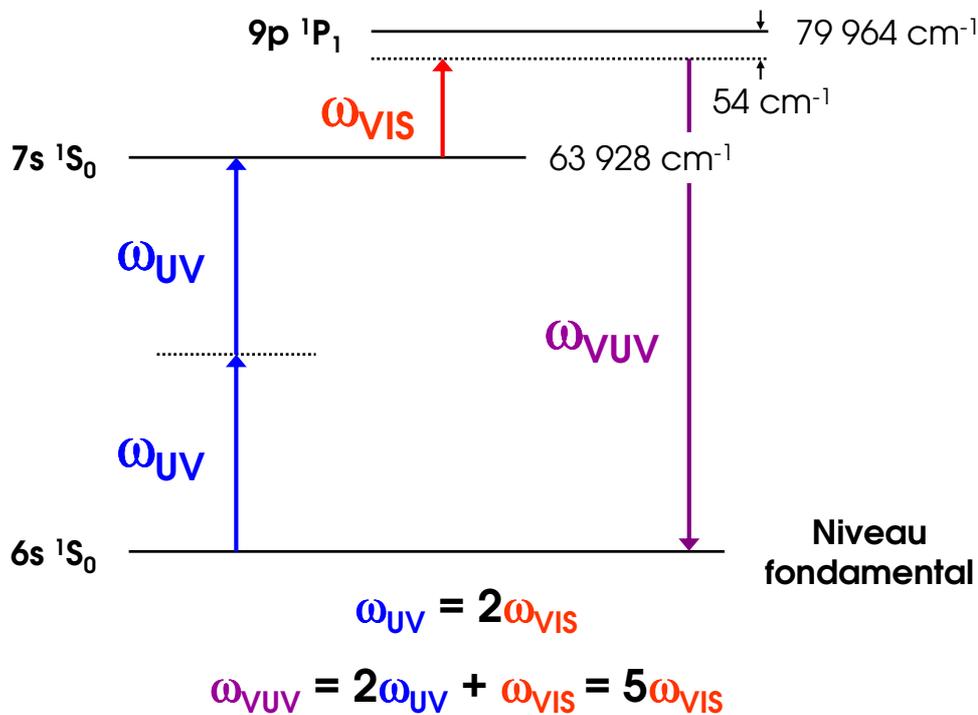


Figure 3.1 — Diagramme d'énergie simplifié dans le cas de la production de rayonnement VUV par mélange de fréquences résonnant à deux photons dans la vapeur de mercure. Deux photons UV à $\lambda_{UV} = 312.85\ \text{nm}$ en résonance avec la transition $6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$ et un photon visible à $\lambda_{VIS} = 625.7\ \text{nm}$ en quasi-résonance avec le niveau $9p\ ^1P_1$ ($54\ \text{cm}^{-1}$) génèrent un photon VUV à $\lambda_{VUV} = 125.14\ \text{nm}$.

Les différents processus non linéaires du troisième ordre

Avant de décrire un à un les éléments constituant notre source VUV nous allons voir quels sont les effets non linéaires du troisième ordre que l'on peut générer dans la vapeur de mercure avec notre configuration (figure (3.2)), c'est-à-dire à partir d'un seul laser à colorant accordé sur la résonance à deux photons UV entre le niveau fondamental $6s\ ^1S_0$ et le niveau excité $7s\ ^1S_0$.

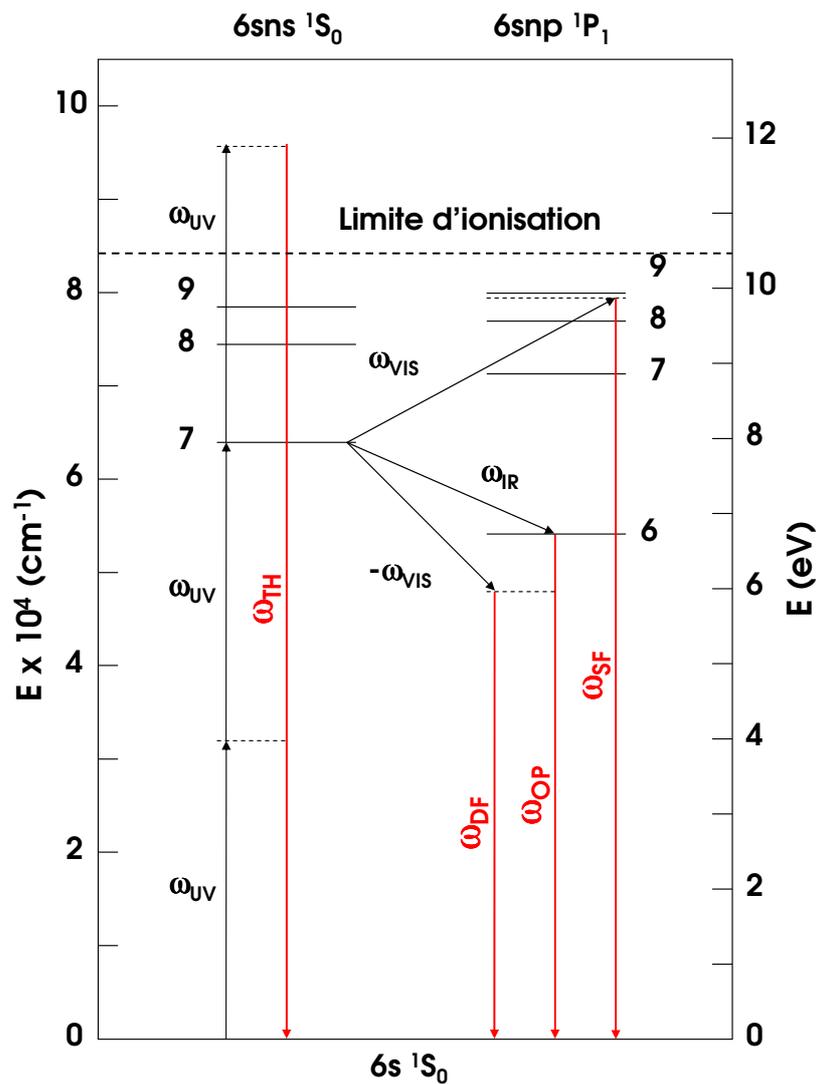


Figure 3.2 — Niveaux d'énergie du mercure montrant les différents effets non linéaires du troisième ordre résonnant à deux photons : la troisième harmonique ω_{TH} , la différence de fréquences ω_{DF} , l'oscillation paramétrique ω_{OP} et la somme de fréquences ω_{SF} .

Parmi ces processus non linéaires du troisième ordre, on peut citer :

1. Le triplement de fréquence à 104.28 nm :

$$\omega_{VUV} = 3\omega_{UV}$$

Pour ce processus nous avons $\Delta k = k(3\omega_{UV}) - 3k(\omega_{UV})$. Il ne nécessite pas la présence du rayonnement visible dans la cuve à mercure. L'absorption des trois photons UV conduisent ici à l'ionisation du mercure (la limite d'ionisation est à $84\,184\text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à une longueur d'onde de 118.8 nm). L'observation de cette raie demeure difficile car située à la longueur d'onde de coupure du fluorure de lithium. Elle a toutefois été observée par Mahon *et al.* [14] avec un rendement de conversion de 5×10^{-5} pour un chauffage à 180 °C.

2. La somme de fréquences à 125.14 nm :

$$\omega_{VUV} = 2\omega_{UV} + \omega_{VIS}$$

Ce processus n'est possible théoriquement que si le milieu possède un défaut de phase par atome de mercure $C_{Hg} = \Delta k / N_{Hg} < 0$ où $\Delta k = k(2\omega_{UV} + \omega_{VIS}) - 2k(\omega_{UV}) - k(\omega_{VIS})$ car les conditions d'accord de phase en faisceaux focalisés impliquent $b\Delta k < 0$ (où b est le paramètre confocal des faisceaux incidents). Or, comme on l'a vu au paragraphe (2.5) du chapitre précédent, le Δk calculé dans cette configuration donne $\Delta k = \Delta k_0 S(z) > 0$ car $\Delta k_0 = 6.4 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. On ne devrait donc pas pouvoir observer une émission VUV autour de 125.14 nm. On reviendra un peu plus en détail sur ce point au chapitre 5. L'émission est pourtant intense et facilement observable sans avoir à chauffer la cuve de mercure. Un rendement de conversion de l'ordre de 10^{-4} a été obtenu à température ambiante [30, 31, 32] et de l'ordre de 5×10^{-3} pour des températures de 130 °C [13, 15]. Seul ce processus nous intéressera par la suite.

3. L'oscillation paramétrique à 184.96 nm :

$$\omega_{VUV} = 2\omega_{UV} - \omega_{IR}$$

L'émission VUV à 184.96 nm, correspondant à la transition résonnante entre le niveau fondamental et le niveau excité $6p^1P_1$, est observée simultanément avec l'émission stimulée dans l'IR à $1.014\text{ }\mu\text{m}$ qui connecte le niveau résonnant à deux photons $7s^1S_0$ et le niveau $6p^1P_1$. L'intensité de ce processus est maximale quand la condition d'accord de phase $\Delta k = 0$ est satisfaite [30] où $\Delta k = k(2\omega_{UV} - \omega_{IR}) - 2k(\omega_{UV}) + k(\omega_{IR})$. Cette émission a été observée à des densités aussi faibles que $4.52 \times 10^{13}\text{ at/cm}^3$ à température ambiante (la cuve n'étant pas chauffée, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$) et avec un rendement de conversion de 5.8×10^{-5} [30]. Tomkins *et al.* [15] ont mesuré le rapport d'intensité relative entre les émissions à 125.14 nm et 184.96 nm et ont trouvé $I_{125.14}/I_{184.96} = 2\,000$.

4. La différence de fréquences à 208.57 nm :

$$\omega_{VUV} = 2\omega_{UV} - \omega_{VIS}$$

C'est l'unique processus observé à la fois pour $b\Delta k < 0$ et $b\Delta k > 0$ où $\Delta k = k(2\omega_{UV} - \omega_{VIS}) - 2k(\omega_{UV}) + k(\omega_{VIS})$ [30]. A température ambiante, H. Nkwawo [30] obtient un rendement de conversion de 10^{-6} . L'intensité de cette émission est plus faible que celle obtenue par somme de fréquences. En effet alors que pour le processus somme, le photon visible est en quasi-résonance avec le niveau $9p^1P_1$ (différence de 54 cm^{-1}) pour le processus différence, le photon visible est loin du premier niveau résonnant $6p^3P_2$ (différence d'environ 3900 cm^{-1}). Tomkins *et al.* [15] ont mesuré le rapport d'intensité relative entre les émissions à 125.14 nm et 208.57 nm et ont trouvé $I_{125.14}/I_{208.57} = 170$.

Lorsque la longueur d'onde du laser à colorant visible est désaccordée de la transition à deux photons UV $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ pour être ajustée sur la transition à trois photons $6s^1S_0 \rightarrow 9p^1P_1$, une deuxième raie VUV à 125.056 nm peut être observée. Pour cette émission le défaut de phase par atome de mercure C_{Hg} est négatif dans l'aile bleue du niveau $9p^1P_1$ et ne pose donc pas de problème d'accord de phase en régime focalisé. Cette raie a été prédite par H. Nkwawo [30] puis observée pour la première fois par L. Museur [31]. Elle est environ trois fois plus faible que la raie à 125.14 nm et peut être réabsorbée par le milieu (absorption à un photon).

En conclusion, nous nous intéresserons uniquement au processus somme de fréquences qui est entre deux et trois ordres de grandeurs plus efficace que les processus concurrents.

3.3 La source VUV

Dans une première partie, nous allons décrire le montage expérimental de la source VUV tel qu'il existe sans le système d'amplification que nous avons développé (qui sera détaillé plus loin au paragraphe (3.5)). Les caractérisations des faisceaux ainsi que l'étalonnage de l'énergie VUV seront présentés dans une deuxième partie.

3.3.1 Montage expérimental

Le schéma global de principe de la source ainsi qu'une photo illustrant l'ensemble du montage sont donnés figure (3.3).

Un laser Nd :Yag déclenché (SAGA BMI) à 1064 nm, dont le rayonnement est doublé en fréquence, permet de pomper un laser à colorant qui est ensuite doublé par un cristal de KDP, ce qui permet d'obtenir les rayonnements visible et UV. Ces deux faisceaux, légèrement divergents et non parfaitement superposés, à cause du phénomène de « walk-off », sont séparés puis recombinaison par l'intermédiaire d'un système dit en « zig-zag ». Après recombinaison, les deux faisceaux fondamentaux sont focalisés dans la cuve à mercure à l'aide d'un doublet achromatique de focale $f' = 280 \text{ mm}$. Le

rayonnement VUV généré est ensuite séparé des faisceaux visible et UV par l'intermédiaire d'un prisme de Pellin-Broca permettant une déviation de 90° . Il est finalement soit directement détecté par un photomultiplicateur (que l'on désignera par la suite par PM) après amplification électronique soit réfléchi vers une boîte à gants remplie d'argon pour être ensuite manipulé (voir chapitre 6).

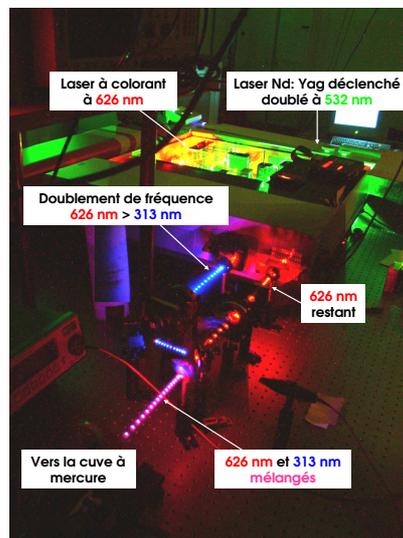
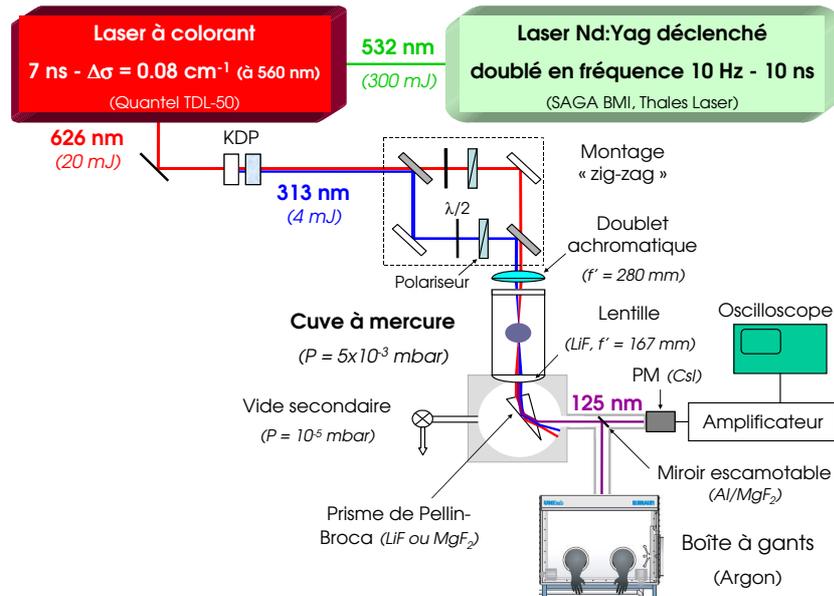


Figure 3.3 — Schéma (haut) et photo (bas) du montage expérimental sans le système d'amplification.

Le laser Nd :Yag déclenché

Les principales caractéristiques de ce laser Nd :Yag (SAGA BMI) déclenché à 532 nm sont :

- Energie par impulsion = 300 mJ
- Durée des impulsions = 10 ns
- Fréquence = 10 Hz
- Diamètre du faisceau en sortie = 10 mm
- Polarisation horizontale

Il est constitué d'un oscillateur et d'un amplificateur contenant chacun un barreau de Nd :Yag pompé par lampes flashes. La cavité oscillante fonctionne en mode déclenché, son ouverture et sa fermeture étant assurées par une cellule de Pockels (se comportant comme une lame d'onde qui ouvre la cavité à un instant donné quand l'inversion de population est atteinte dans le barreau). Le rayonnement à 532 nm est obtenu par doublement de fréquence du rayonnement IR à 1064 nm dans un cristal de KD*P (type II). Un système fermé de circulation d'eau permet de refroidir les barreaux de Nd :Yag et éviter qu'ils s'échauffent. La température des cristaux non linéaires est régulée pour maintenir les conditions d'accord de phase.

Ce laser est utilisé pour pomper, dans le vert à 532 nm, un laser à colorant liquide. A l'origine, le laser à colorant que nous utilisons a été conçu pour s'adapter au mode laser d'un autre laser de pompe (Quantel YD 481). Nous avons donc réalisé une caractérisation du faisceau à 532 nm du nouveau laser de pompe nous permettant d'évaluer la qualité du faisceau (M^2), la taille de son waist et sa divergence. Le faisceau étant très éloigné d'un faisceau gaussien et présentant un peu d'astigmatisme, nous avons mesuré $M_x^2 = 11$ et $M_y^2 = 3.5$ dans les directions horizontale et verticale au faisceau. On peut estimer la taille du waist à environ 150 μm (à $1/e^2$ du profil d'intensité) lorsque le faisceau direct est focalisé avec une lentille de focale 500 mm. Enfin, afin d'adapter le laser de pompe au mode de cavité du laser à colorant, nous avons réduit par deux le diamètre du faisceau à 532 nm à l'aide d'un afocal.

Le laser à colorant Quantel TDL-50

Le schéma de principe du laser à colorant Quantel TDL-50 ainsi qu'une photo sont donnés figure (3.4).

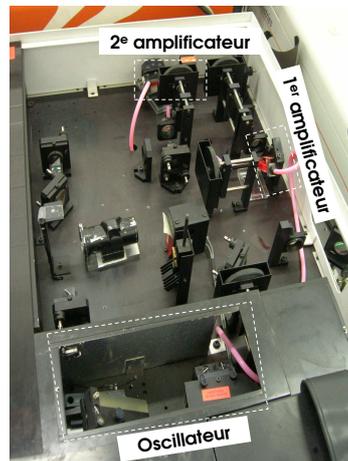
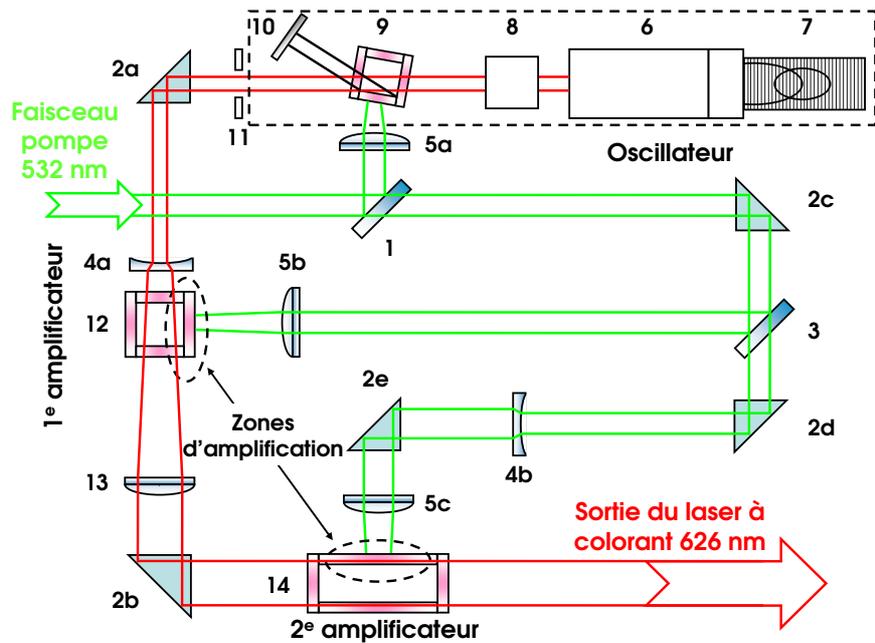


Figure 3.4 – Schéma de principe (haut) et photo (bas) du laser à colorant Quantel TDL-50. Légende : (1) lame séparatrice de verre non traitée ($R = 4\%$), (2) Prisme à réflexion totale 90° , (3) lame séparatrice ($R = 10\%$, $T = 90\%$), (4) Lentille divergente $f' = -7\text{ cm}$, (5) Lentille convergente $f' = 5\text{ cm}$, (6) Miroir tournant, (7) Réseau 2400 traits/mm, (8) Système anamorphoseur, (9) Cuve de l'oscillateur, (10) Miroir de sortie de cavité, (11) Diaphragme, (12) Cuve du premier amplificateur, (13) Lentille convergente $f' = 30\text{ cm}$, (14) Cuve du deuxième amplificateur.

Après avoir été séparé de l'IR résiduel par un ensemble de miroirs dichroïques, le rayonnement à 532 nm est utilisé pour pomper un laser à colorant Quantel TDL-50 constitué d'une cavité oscillante suivie de deux amplificateurs. L'oscillateur (6 à 10 sur la figure (3.4)) est pompé transversalement par environ 8 % de l'énergie du faisceau pompe (réflexion de 4 % sur les deux faces), le premier amplificateur (12) par 10 % et l'énergie restante sert à pomper le deuxième amplificateur (14). Une solution de colorant est préparée à partir d'un mélange de 288 mg de DCM et de 75 mg de Rhodamine 640 dissous dans un litre de méthanol pur. Un maximum d'énergie est obtenu en sortie du laser lorsque les cuves à colorant sont remplies de la solution concentrée de moitié pour l'oscillateur et d'un quart pour les deux amplificateurs. Le mélange DCM/Rhodamine 640 permet d'avoir une bande d'émission autour de 626 nm et une bande d'absorption autour de la longueur d'onde du laser de pompe à 532 nm. La cavité oscillante, délimitée par les deux miroirs (6) et (10), contient entre autres :

- Un milieu actif (colorant) circulant dans une cuve rectangulaire (9).
- Un réseau holographique (7) utilisé au premier ordre en incidence rasante. Ce réseau, piloté par un logiciel informatique, permet d'effectuer un balayage spectral. Un miroir plan totalement réfléchissant (6) peut pivoter au-dessus du réseau pour sélectionner la longueur d'onde du laser.
- Un système anamorphoseur constitué de prismes (8) permet d'élargir le faisceau pour éclairer tout le réseau et d'améliorer la finesse spectrale de l'émission laser.

La cuve de l'oscillateur est positionnée de façon à ce que la sortie du faisceau laser se fasse par diffraction sur le bord de la cellule tandis que la fluorescence est rejetée dans une autre direction (figure (3.5)). A la sortie de l'oscillateur, le laser est donc naturellement polarisé verticalement. Signalons aussi que les trois cuves à colorant sont inclinées à l'angle de Brewster afin d'éliminer les pertes aux interfaces pour la polarisation p (parallèle au plan d'incidence), qui se retrouve de ce fait être la polarisation du laser (ici une polarisation verticale). Le faisceau en sortie de l'oscillateur est élargi avant d'être amplifié par simple passage à travers les deux amplificateurs. Ce type de montage permet d'avoir deux amplificateurs qui ne sont pas pompés transversalement du même côté ce qui a pour effet d'obtenir une tache laser uniforme. Pour résumer, les principales caractéristiques de ce laser à colorant à 626 nm sont :

- Energie par impulsion = 20 mJ
- Durée des impulsions = 7 ns
- Fréquence = 10 Hz
- Diamètre du faisceau en sortie = 4 mm
- Polarisation verticale
- Finesse spectrale = 0.08 cm^{-1} à 560 nm (donnée constructeur)
- Colorant = mélange de DCM et de Rhodamine 640 dissous dans du méthanol pur.

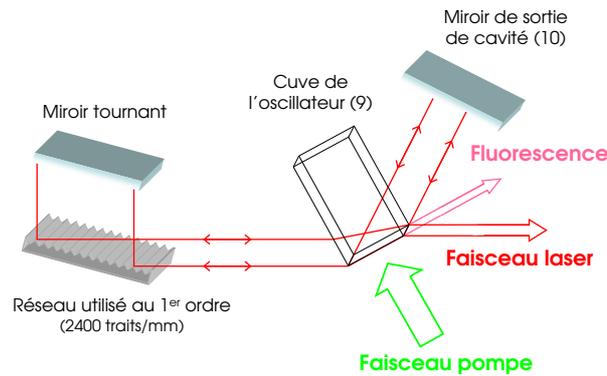


Figure 3.5 — Sortie du faisceau par diffraction sur le bord de la cuve de l'oscillateur (la cuve est vue de dessus).

Le système de doublement de fréquence

Le rayonnement visible à 626 nm du laser à colorant est doublé par un cristal de KDP (figure (3.6)). L'accord de phase est réalisé en faisant varier, à l'aide d'un moteur, l'angle d'incidence du faisceau sur la face d'entrée du cristal. Un deuxième cristal compensateur (en quartz de même indice que le KDP) est placé sur le trajet du faisceau laser. Le mouvement de ce deuxième cristal est couplé au premier pour faire en sorte que le faisceau soit toujours au même endroit après traversée des deux cristaux. L'adaptation de phase est asservie en fréquence par une boucle de contre-réaction. Le faisceau visible étant polarisé verticalement, l'accord de phase (cristal de type I) pour le doublement de fréquence implique que le faisceau UV est polarisé horizontalement. Typiquement avec 20 mJ de rayonnement visible, on obtient une énergie UV de l'ordre de 4 mJ après le système de doublement ce qui donne un rendement de conversion mesuré de l'ordre de 20 %.

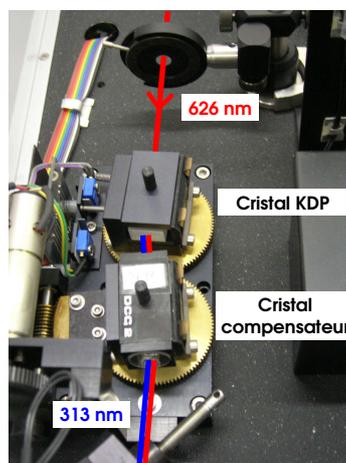


Figure 3.6 — Photo du doublement de fréquence.

Séparation, superposition puis focalisation des faisceaux fondamentaux

Du fait de la biréfringence du cristal doubleur de KDP, les deux faisceaux visible et UV ne se propagent pas avec des vecteurs d'onde rigoureusement colinéaires (car il n'est pas possible de tailler le cristal selon les axes optiques et de garantir les conditions d'accord de phase simultanément). Ce phénomène connu s'appelle le « walk-off » (le vecteur de Poynting et le vecteur d'onde forme un angle). Pour remédier à cela, on utilise un montage dit en « zig-zag » (figure (3.7)) constitué :

- D'un prisme en Suprasil.
- De deux miroirs M_1 et M_3 dichroïques hautement réfléchissants à 308 nm (proche de 313 nm) et hautement transparents à 621 nm (proche de 626 nm).
- D'un miroir M_2 hautement réfléchissant à 308 nm.
- De deux ensembles (appelés « bras visible » et « bras UV ») constitués d'une lame $\lambda/2$ et d'un prisme de Glan Thomson (séparateur de polarisation) à 313 nm et à 626 nm, l'ensemble formant un atténuateur variable.
- D'un doublet achromatique (fait « maison » en CaF_2 et silice) de focale $f' = 280$ mm à 313 et 626 nm permettant de focaliser au même endroit les faisceaux visible et UV au centre de la cuve ($T = 93\%$ à 626 nm et $T = 85\%$ à 313 nm).

La superposition des faisceaux visible et UV se fait très finement sur les miroirs M_1 , M_2 et M_3 ¹.

Séparer ainsi les rayonnements en deux « bras » distincts présente trois avantages :

- L'insertion de manière indépendante sur le « bras visible » ou sur le « bras UV » d'éléments optiques tels que lames $\lambda/2$ et polariseurs pour faire varier l'intensité d'un des deux faisceaux indépendamment de l'autre.
- Superposer parfaitement les deux faisceaux avant de les focaliser dans la cuve à mercure à l'aide de l'achromat de 280 mm de focale.
- Tourner de 90° la polarisation du faisceau rouge pour la rendre parallèle à la polarisation du faisceau UV.

En effet, la polarisation du rayonnement VUV qui sera générée dans la cuve à mercure ne dépend que de la polarisation du rayonnement visible [31]. La vapeur de mercure étant un milieu isotrope, les polarisations des faisceaux visible et UV peuvent

1. La génération du rayonnement VUV sera d'autant plus efficace si les faisceaux visible et UV sont strictement focalisés au centre de la cuve et rigoureusement superposés sur une grande distance (ou en tout cas sur une distance égale au paramètre confocal). Pour réaliser cet alignement, on utilise un petit prisme à réflexion totale que l'on place juste derrière l'achromat pour dévier les faisceaux à 90° . On place un diaphragme là où les faisceaux se focalisent (il matérialisera le centre de la cuve correspondant au foyer de l'achromat). La trajectoire du faisceau visible étant fixée par le prisme en Suprasil, on commence par aligner ce faisceau sur le diaphragme. Puis on règle le miroir M_1 afin de superposer le faisceau UV au faisceau visible sur le miroir M_3 . On joue alors sur le miroir M_2 pour aligner le faisceau UV sur le diaphragme (superposition au foyer). Enfin le miroir M_3 est utilisé pour superposer les faisceaux sur une grande distance après le prisme à réflexion totale. On répète ces trois opérations jusqu'à obtenir la superposition des faisceaux sur le miroir M_3 , sur le diaphragme et à plus grande distance.

aussi bien être croisées que parallèles (verticales ou horizontales) sans affecter l'efficacité de conversion. Par contre il est préférable que le faisceau VUV soit polarisé horizontalement pour réduire les pertes par réflexion sur la face d'entrée du prisme de Pellin-Broca [32]. On oriente en effet le prisme de telle façon que l'angle d'entrée soit proche de l'angle de Brewster. On fait en sorte de polariser le faisceau visible horizontalement en tournant la lame $\lambda/2$ de 45° par rapport à la polarisation incidente.

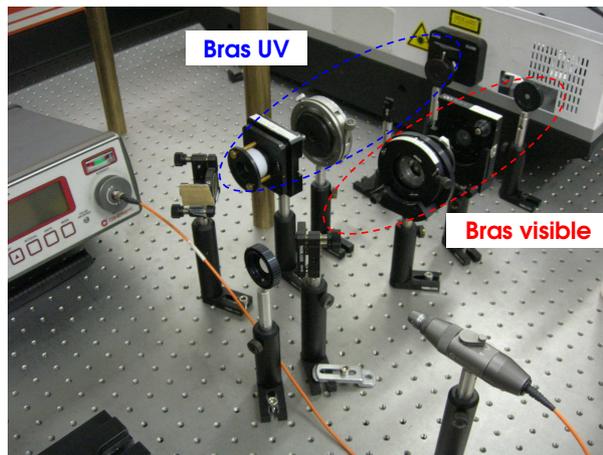
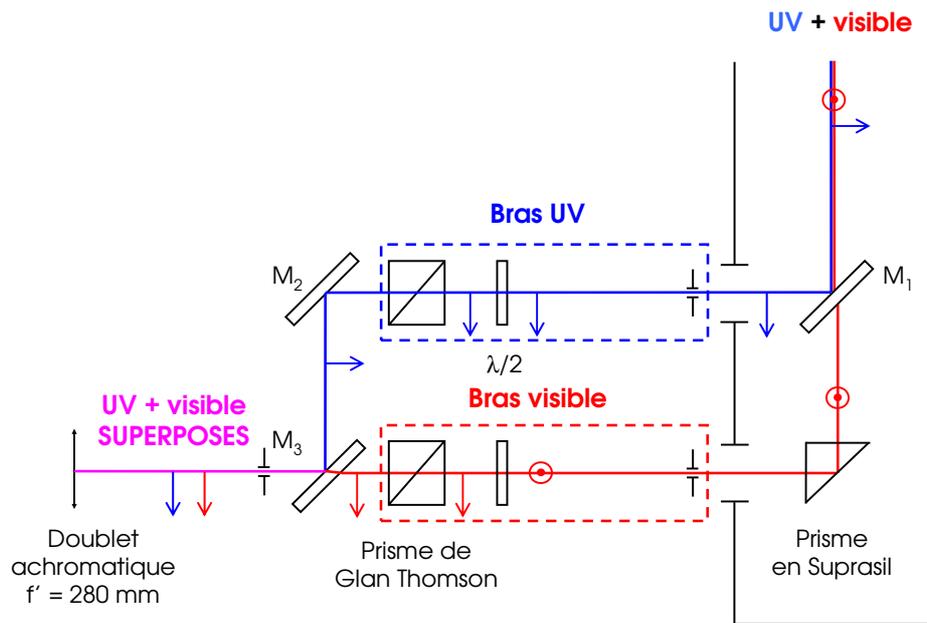


Figure 3.7 — Schéma vu de dessus (haut) et photo (bas) du montage « zig-zag ». \uparrow : polarisation horizontale, \odot : polarisation verticale.

La cuve à mercure

Dans la cuve utilisée précédemment dans l'équipe, le bain de mercure était déposé au fond d'un cube métallique ne permettant pas de voir et donc de diagnostiquer la plume d'ablation depuis l'extérieur. Afin de faciliter la mise en place d'expériences d'imagerie ainsi que pour permettre la vaporisation avec différents lasers, différentes géométries et des angles d'incidence élevés, une nouvelle cuve à mercure (figure (3.8)) a été réalisée par l'atelier de mécanique et l'atelier d'optique du laboratoire. Un hublot hémicylindrique, de 10 cm de long, a remplacé le hublot plan précédent².

Au centre de la cuve se trouve un réservoir (figure (3.9)), d'environ 3 cm de long sur 1 cm de large, choisi pour correspondre au paramètre confocal des faisceaux, dans lequel sont déposées quelques gouttes de mercure liquide (marque Fluka, pur à 99.999 %). Une fois le réservoir rempli le mercure forme une surface légèrement bombée. Lors de la vaporisation du mercure, on peut régler la hauteur de passage des faisceaux fondamentaux visible et UV dans la plume. Pour cela, le bain de mercure est monté sur une tige de translation verticale de 20 μm de résolution (par un passage sous vide). Un hublot supplémentaire, plus petit que le hublot hémicylindrique, est placé à l'intérieur de la cuve et recouvre le bain de mercure (les deux hublots proviennent du même bloc et ont une transmission $T = 80\%$ à 193 nm). Il protège le hublot hémicylindrique des dépôts de mercure et se retire facilement pour être nettoyé. Deux petits diaphragmes de centrage sont disposés de part et d'autre du bain de mercure. La cuve, mesurant dans son ensemble 30 cm, est fermée du côté des faisceaux incidents par un hublot en quartz ($T = 93\%$ à 626 nm et $T = 91\%$ à 313 nm) permettant le passage des faisceaux fondamentaux et du côté détection par une lentille en LiF ($f' = 167$ mm, $T = 40\%$ à 125 nm) qui assure la connexion avec une autre enceinte à vide. Le système lentille en LiF + achromat forme un système afocal à 125 nm permettant de collimater le faisceau VUV, d'environ 1 à 2 mm de diamètre, en sortie de la cuve. Cette cuve peut être pompée à un vide primaire afin d'atteindre des pressions allant de 10^{-2} à 5×10^{-3} mbar (la pression de vapeur saturante du mercure à température ambiante est de 1.8×10^{-3} mbar et la pression limite de la pompe primaire seule est de 5×10^{-3} mbar). Une jauge pour vide primaire (Pirani) permet de contrôler la pression à l'intérieur de la cuve. Au lieu de pomper, on peut également ajouter un gaz neutre (en l'occurrence de l'argon dans nos expériences) par l'intermédiaire de la deuxième connexion prévue à cet effet. Un manomètre (MKS Baratron modèle 122 mesurant des pressions jusqu'à 10 bar) nous permet alors de mesurer la pression du gaz injecté dans la cuve (cette pression est donnée par la mesure de la capacité entre une électrode fixe et un diaphragme qui se déforme sous l'effet de la pression).

2. Je tiens à remercier très chaleureusement Michel Fosse et Albert Kaladjian pour la conception mécanique de cette cuve ainsi que pour le suivi. Un grand merci également à Thierry Billeton qui a réalisé et mis en place le hublot.

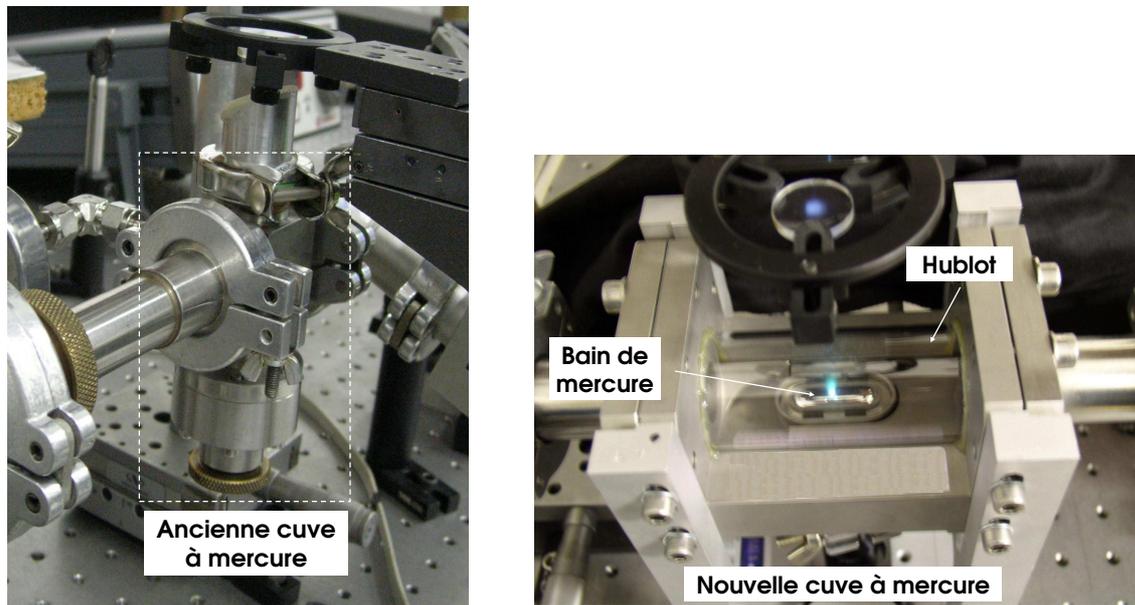


Figure 3.8 — Photo de l'ancienne cuve à mercure (gauche). Photo de la nouvelle cuve à mercure permettant de voir la vaporisation du mercure (droite). La mise en place d'expériences d'imagerie est rendue possible grâce au hublot hémicylindrique.

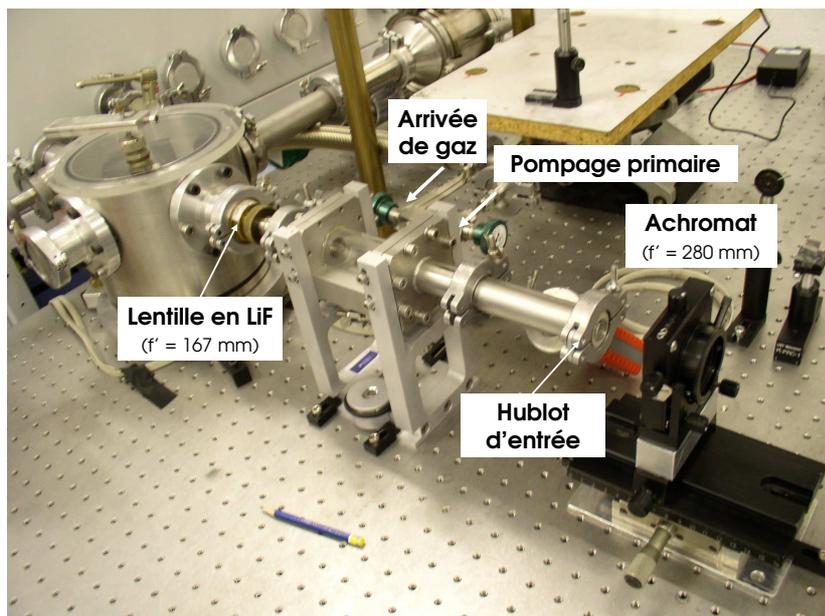


Figure 3.9 — Photo de l'ensemble de la cuve à mercure.

L'enceinte de séparation des faisceaux visible, UV et VUV

Le rayonnement VUV généré dans la cuve à mercure se propage colinéairement aux deux faisceaux fondamentaux visible et UV (ils sont collimatés par la lentille en LiF fermant la cuve à mercure). Un des problèmes à résoudre est alors de séparer le rayonnement VUV des rayonnements fondamentaux. Pour cela nous disposons de deux prismes de Pellin-Broca, le premier en LiF et le deuxième en MgF_2 ($T \sim 10$ à 15% à 125 nm pour les deux) dont l'indice de réfraction à 125 nm , plus grand qu'à 626 nm et 313 nm , permet de plus dévier le rayonnement VUV (figure (3.10)). Cette solution offre la possibilité de dévier le faisceau VUV de 90° et présente moins de pertes qu'un réseau³. Le prisme est monté sur une platine de rotation commandée depuis l'extérieur par un moteur pas à pas (NewFocus).

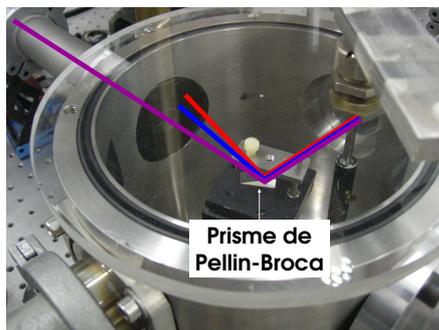
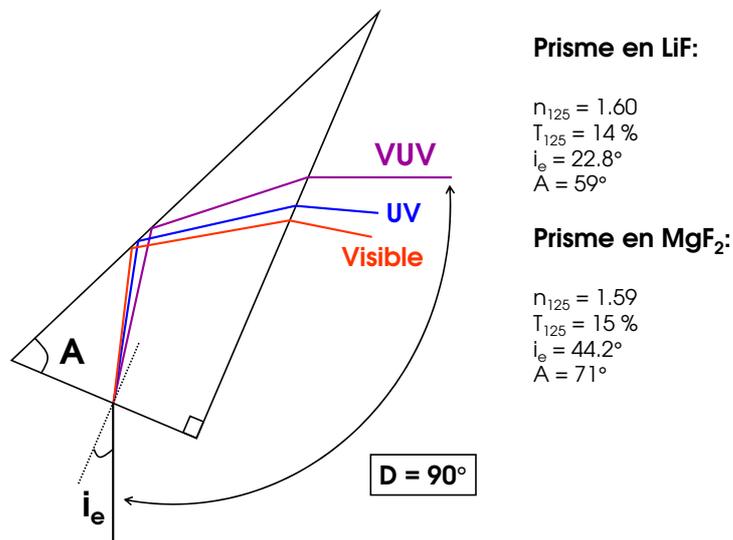


Figure 3.10 — Principe de déviation à 90° du faisceau VUV par un prisme de Pellin-Broca et données pour les deux prismes en LiF et en MgF_2 (haut). Photo de l'enceinte de séparation des faisceaux visible, UV et VUV (bas).

3. Le lecteur ou la lectrice pourra se reporter en annexe (6.5) pour le détail du calcul de l'angle d'incidence sur le prisme afin d'obtenir une déviation du faisceau VUV de 90° .

A la sortie de la cuve à mercure, les faisceaux se propagent dans une deuxième enceinte sous vide. Cette enceinte est connectée à une boîte à gants remplie d'argon par l'intermédiaire d'un hublot en LiF ($T = 50\%$ à 125 nm). Deux diaphragmes sont disposés après la lentille en LiF fermant la cuve à mercure et à la sortie du prisme de Pellin-Broca. Ils permettent d'éliminer les réflexions parasites visible et UV. Une pompe primaire permet d'atteindre une pression de quelques 10^{-3} mbar dans l'enceinte (contrôlée par une jauge Pirani) puis est ensuite relayée par une pompe turbo-moléculaire pour atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5} mbar (contrôlée aussi par une jauge Pirani). Une pression inférieure suffirait à faire propager le rayonnement VUV mais ne permettrait pas de faire fonctionner le PM (la relation entre la tension de claquage du PM, la distance entre les électrodes et la pression sera discutée plus en détail dans le chapitre 6). Il y aurait deux possibilités de s'affranchir d'un second système de pompage :

1. Connecter l'espace à la boîte à gants mais le système de filtrage de la boîte à gants ne peut pas prendre en charge un volume ajouté aussi grand.
2. Mettre un hublot de séparation et injecter de l'argon purifié. Dans ce cas, afin d'éviter l'atténuation du rayonnement VUV au bout de quelques minutes, une circulation est nécessaire en raison de la désorption (notamment des parois de l'enceinte). Cette solution est de toute façon trop consommatrice en gaz.

On ne peut donc pas ici se passer d'un second système de pompage nécessaire pour atteindre un vide secondaire et faire fonctionner le PM.

Le système de détection

Une fois séparé des faisceaux visible et UV, le faisceau VUV est soit directement détecté à l'aide d'un PM soit envoyé vers une boîte à gants après réflexion sur un miroir Al/MgF₂ (CVI) à 45° ($R = 50\%$ à 125 nm) puis passage à travers un hublot en LiF ($T = 50\%$ à 125 nm) permettant la séparation entre la boîte à gants remplie d'argon et l'enceinte sous vide⁴. Il est monté sur deux platines commandables depuis l'extérieur. Une première platine de rotation permet d'ajuster très finement l'angle de réflexion du faisceau VUV vers la boîte à gants. Une deuxième platine permet de basculer très finement le miroir dans les plans verticaux et horizontaux. L'axe de rotation du miroir étant décalé par rapport au faisceau VUV, il est possible soit de laisser passer entièrement le faisceau VUV jusqu'au PM, soit de le tourner à 45° pour envoyer le faisceau VUV vers la boîte à gants (figure (3.11)).

4. L'aluminium a une bonne réflectivité, supérieure aux autres métaux usuels comme l'argent, l'or etc. mais doit être protégé de l'oxydation par une couche en MgF₂ qui fait office d'antireflet et qu'il ne faut surtout pas nettoyer.

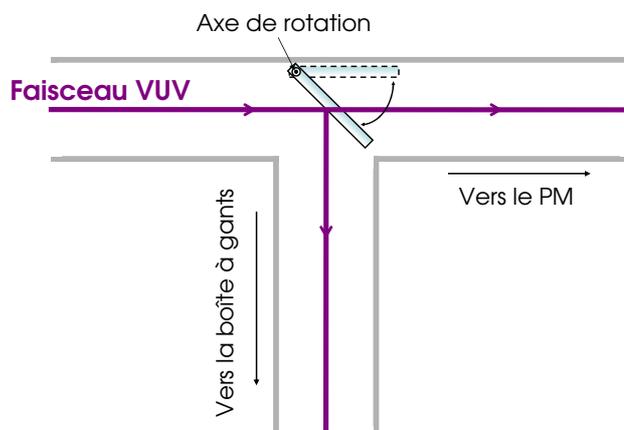


Figure 3.11 — Schéma du miroir VUV escamotable permettant soit de laisser passer le faisceau VUV vers le PM soit de le réfléchir vers la boîte à gants.

Nous disposons de deux PMs, dits « solar blind », à photocathode en iodure de césium (CsI) dont la fenêtre en MgF_2 et une grande efficacité quantique à 125 nm permettent de détecter le VUV (Hamamatsu R2032 et EMI solar blind G26E315)⁵. Ils sont alimentés par de hautes tensions (de l'ordre de -300 V pour le premier PM et de -1 200 V pour le deuxième) et fonctionnent sous vide secondaire ou sous argon (voir chapitre 6 dans lequel nous détaillerons l'utilisation du PM sous argon).

Les signaux électriques délivrés par les PMs étant trop faibles, ils sont envoyés dans des amplificateurs réalisés par l'atelier d'électronique du laboratoire⁶ (gain $\times 200$ ou $\times 300$ selon l'amplificateur, bande passante : quelques GHz) adaptés pour détecter nos impulsions laser. Ils sont ensuite mesurés par un oscilloscope (Tektronix TDS 540A de bande passante 500 MHz). Le déclenchement de l'observation s'effectue sur une impulsion du laser à colorant recueillie par une photodiode rapide (ThorLabs).

Avant de décrire le principe d'amplification de la source VUV, nous allons présenter les caractérisations que nous avons menées sur les faisceaux visible, UV et VUV.

3.3.2 Caractérisations des faisceaux

Nous commencerons par présenter les caractéristiques du faisceau visible : énergie en sortie du laser à colorant, rayon au waist, M^2 et longueur de cohérence. Nous présenterons ensuite l'efficacité du doublement de fréquence visible/UV. Nous terminerons par l'étalonnage de l'énergie VUV.

Energie du laser à colorant en fonction de l'énergie de pompe

L'évolution de l'énergie du laser à colorant en fonction de l'énergie de pompe est présentée figure (3.12). Les effets thermiques dans le barreau de Yag peuvent faire bou-

5. Voir courbes de sensibilité en annexe (6.5).

6. Un grand merci à Julien De Lapeyre De Bellair et à Fabrice Wiotte

ger la position du waist à l'intérieur du cristal doubleur et donc modifier, en sortie, la forme du faisceau de pompe à 532 nm. Ainsi, pour faire varier la puissance du laser Nd :Yag sans modifier sa géométrie (diaphragmes, filtres) ni les conditions d'accord de phase du cristal doubleur, nous avons joué sur le décalage temporel entre le déclenchement des lampes flashes et l'ouverture des cellules de Pockels (à l'aide d'un générateur de délai)⁷. En effet les cellules de Pockels doivent être ouvertes quand l'inversion de population maximale est atteinte dans le barreau, ce qui se produit plusieurs μs après le début des flashes. Jouer finement sur ce délai nous permet d'atténuer la puissance du faisceau sans en modifier ses caractéristiques temporelles ou spatiales. Nous obtenons typiquement une énergie à 626 nm de 20 mJ pour une énergie de pompe à 532 nm de 230 mJ.

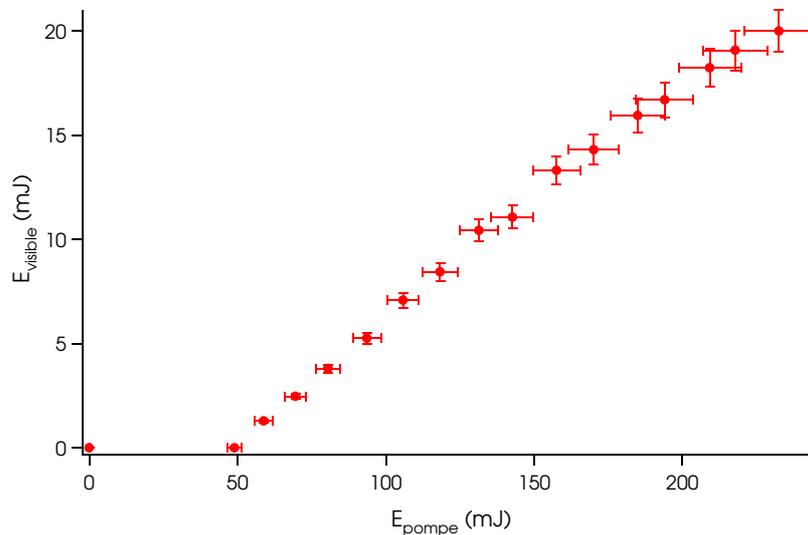


Figure 3.12 — Énergie à 626 nm à la sortie du laser à colorant en fonction de l'énergie à 532 nm du laser de pompe Nd :Yag.

Rayon au waist et M^2 du faisceau visible

Une estimation à partir de la taille du faisceau visible mesurée avant l'achromat est hasardeuse à cause du profil d'intensité du faisceau (qui n'est pas exactement un faisceau gaussien monomode TEM₀₀). Il est important de bien connaître la taille mais aussi la divergence du faisceau visible notamment pour confronter théorie et expérience. En effet, si la divergence est significativement supérieure à la divergence d'un faisceau limité par diffraction ($M^2 \gg 1$), les conditions d'accord de phase à réaliser ne sont plus les mêmes. À l'aide d'un analyseur de faisceau (Spiricon, 1 600 par 1 200 pixels

7. On peut bien sûr utiliser un atténuateur d'intensité variable à 532 nm mais ici avec un traitement de haute tenue au flux.

de $4.4 \mu\text{m}$ par $4.4 \mu\text{m}$ chacun) nous avons mesuré le profil du faisceau visible après l'achromat de focale $f' = 280 \text{ mm}$ en différentes positions z le long de l'axe de propagation (figure (3.13)). A partir de la formule du rayon $w(z)$ du faisceau donnée par :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda M^2 (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2} \quad (3.1)$$

où w_0 est le rayon du faisceau au waist (à la position $z = z_0$) et M^2 quantifie l'écart existant entre la divergence du faisceau à analyser et celle d'un faisceau limité par diffraction ($M^2 = 1$) qui aurait le même rayon au waist. Nous avons trouvé un rayon $w_{0x} = 47 \mu\text{m}$ dans la direction horizontale et $w_{0y} = 59 \mu\text{m}$ dans la direction verticale au faisceau mais pour une distance z_0 différente ($z_{0x} = 4.4 \text{ mm}$ et $z_{0y} = 11.8 \text{ mm}$) traduisant ainsi l'astigmatisme non parfaitement corrigé dans le laser à colorant. Les rayons dans les deux directions sont à peu près égaux en $z_0 = 11 \text{ mm}$ et valent $60 \mu\text{m}$ (figure (3.14)). Dans la suite on prendra comme rayon du faisceau visible au foyer de l'achromat de 280 mm de focale $w_0 = 60 \mu\text{m}$. La divergence θ du faisceau est donnée par :

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0} \quad (3.2)$$

A partir d'un rayon $w_0 = 60 \mu\text{m}$, on obtient une divergence $\theta = 3 \text{ mrad}$. Le paramètre confocal b est défini par :

$$b = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.3)$$

Il vaut ici **3.6 cm pour les faisceaux visible et UV**. La conversion de fréquences s'effectue donc sur une longueur de l'ordre 3.6 cm centrée autour du foyer de l'achromat. Pour la mesure du M^2 , nous avons utilisé une lentille de plus grande focale ($f' = 800 \text{ mm}$) pour avoir des faisceaux plus facilement mesurables (figure (3.15)).

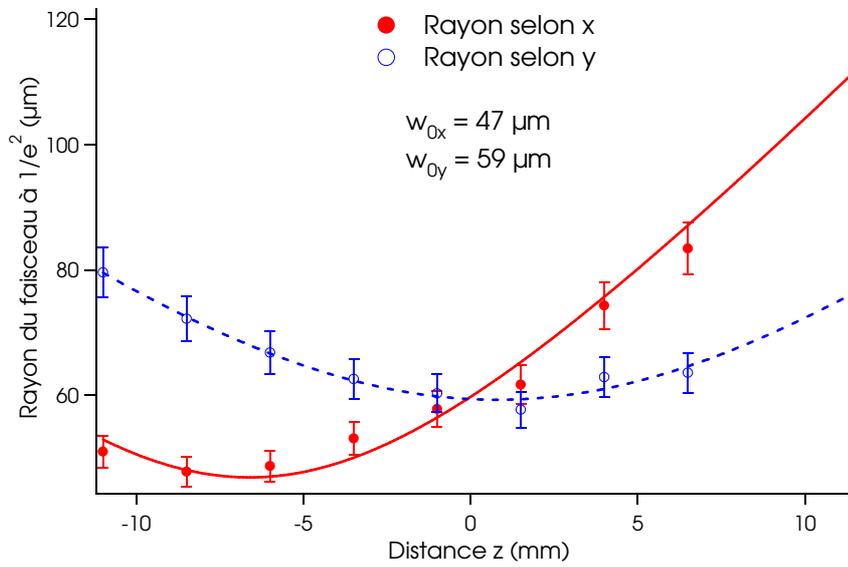


Figure 3.13 — Rayon du faisceau visible à l'intérieur de la cuve à mercure mesuré à $1/e^2$ à partir d'un ajustement gaussien. Le centre de la cuve correspond ici à $z = 0$.

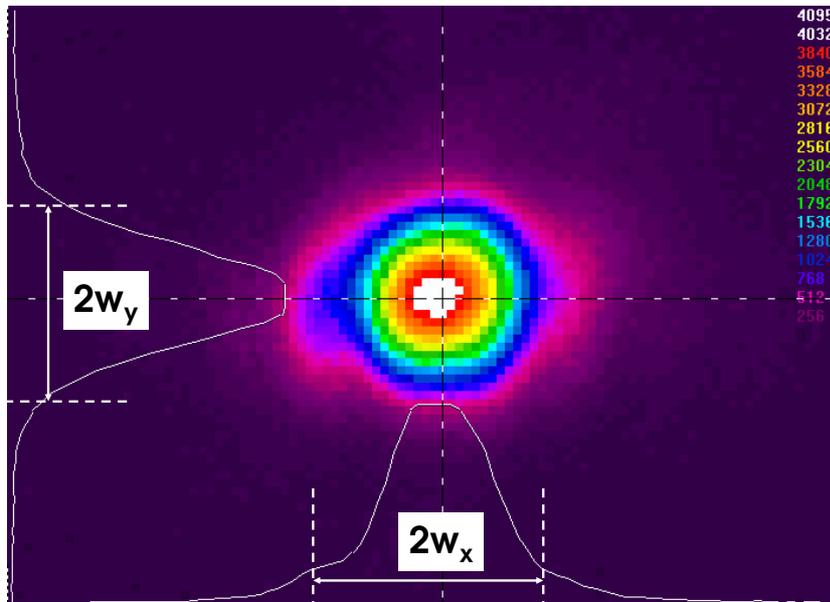


Figure 3.14 — Image du faisceau visible au centre de la cuve à mercure correspondant à un rayon $w_0 = 60 \mu\text{m}$ dans les deux directions après passage de l'achromat de focale 280 mm.

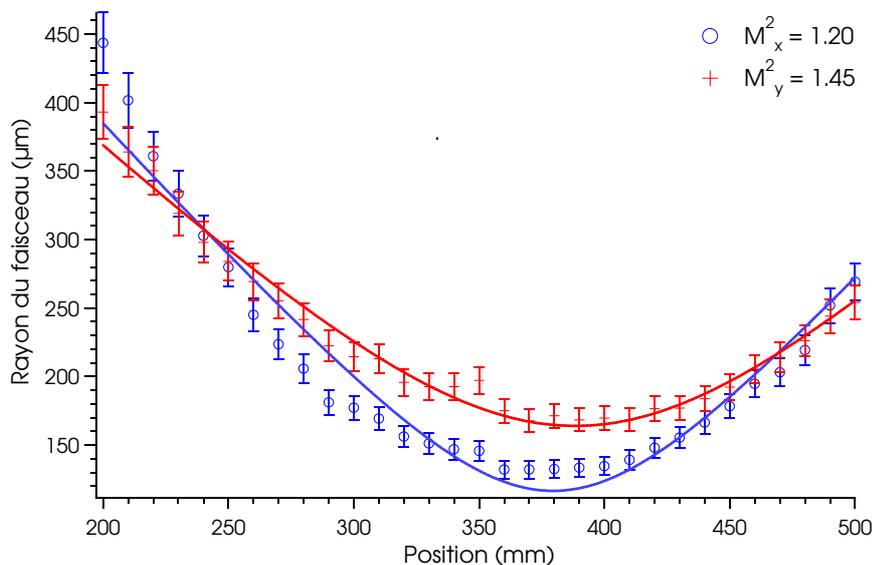


Figure 3.15 — Mesure du M^2 du faisceau visible. Nous avons mesuré $M_x^2 = 1.20$ et $M_y^2 = 1.45$.

Mesure de la longueur de cohérence du laser à colorant

Une des applications envisagées avec la source VUV est la lithographie par interférométrie. Avant cela il faut s'assurer que la longueur de cohérence du laser VUV est suffisamment grande (de plusieurs cm) pour pouvoir obtenir facilement des franges d'interférences⁸.

Nous avons mesuré la longueur de cohérence du laser visible à 626 nm à l'aide d'un interféromètre de Michelson (figure (3.16)). Cet interféromètre est constitué de deux prismes qui remplacent les deux miroirs généralement utilisés et d'un cube séparateur qui fait office de lame séparatrice. La figure d'interférences (composée de trois à cinq franges verticales) est observée sur une caméra CCD Spiricon. La sensibilité des translations ne permettant pas de voir défiler les franges longitudinalement, on cherche donc à les observer en désalignant un petit peu l'interféromètre par rapport à la teinte plate. Les prismes renvoyant toujours les faisceaux dans la même direction lorsqu'on les tourne « dans le plan de la feuille » (figure (3.16)), on obtient des franges d'interférences en tournant le prisme n°1 « dans le plan perpendiculaire au plan de la feuille ».

On mesure les intensités I_{MAX} et I_{MIN} de la frange centrale la plus intense (figure (3.17)) en fonction de la différence de marche Δ ($= 2d$ où d est le déplacement du prisme n°1). On peut alors obtenir le facteur de visibilité défini par :

8. On verra au chapitre 6 que dans le cadre d'expériences de lithographie par interférométrie il faut aussi s'assurer de la stabilité des franges d'interférences durant l'exposition VUV d'autant plus dans un environnement soumis à des vibrations. En effet, on peut penser que si les franges se déplacent, durant l'exposition VUV, d'une distance supérieure à un interfrange, elles vont se « brouiller » et ne permettront pas d'atteindre la plus petite résolution attendue (théoriquement de $\lambda/2$).

$$V(\tau) = |\gamma_t(\tau)| = \frac{I_{MAX} - I_{MIN}}{I_{MAX} + I_{MIN}} \quad (3.4)$$

où τ est la durée de l'impulsion et γ_t est le degré complexe de cohérence temporelle. Nos valeurs expérimentales de visibilité (figure (3.18)) s'ajustent bien avec une fonction exponentielle du type :

$$V = Ae^{-\Delta/L_C(VIS)} \quad (3.5)$$

La relation entre le facteur de visibilité et l'intensité spectrale $I(\sigma)$ est connue en optique sous le nom de théorème de Wiener-Khintchine. Ainsi en calculant la transformée de Fourier de la visibilité, on peut obtenir la finesse spectrale $\Delta\sigma_{1/2}$ du laser visible. Cela signifie donc qu'en première approximation le spectre a une forme lorentzienne. Nous obtenons $L_C(VIS) = 7$ cm, ce qui conduit à $\Delta\sigma_{1/2} = 1/(\pi L_C(VIS)) = 0.045$ cm⁻¹. Ce résultat est comparable à la finesse spectrale théorique (définie par le réseau de la cavité du laser à colorant) donnée par le constructeur (0.08 cm⁻¹ à 560 nm).

La longueur de cohérence du faisceau VUV : $L_C(VUV)$ n'est fonction que du spectre de l'impulsion VUV. Nous excluons d'emblée tout cas où la fonction d'accord de phase du milieu engendre un filtrage spectral très sélectif capable de déformer le spectre (il faudrait pour cela travailler autour d'une résonance à un photon dont la largeur spectrale serait petite devant le spectre de l'impulsion). On peut distinguer deux cas, selon que les impulsions qui créent le rayonnement harmonique sont limitées par transformée de Fourier ou non. Si les impulsions laser des faisceaux fondamentaux sont toutes limitées par transformée de Fourier (ce qui signifie par définition que leur durée τ est égale à leur durée de cohérence τ_C), alors l'impulsion harmonique étant plus courte le spectre est donc élargi. Si on suppose par exemple des impulsions dont la forme temporelle est gaussienne, alors un doublement de fréquence provoque le raccourcissement de l'impulsion d'un facteur $\sqrt{2}$, et donc aussi de la longueur de cohérence $L_C = c\tau_C$. Dans notre cas la longueur de cohérence du faisceau VUV serait $\sqrt{5}$ fois plus courte que celle de l'impulsion rouge ($\omega_{VUV} = 5\omega_{VIS}$). En revanche, lorsque le faisceau n'est pas limité par transformée de Fourier, l'impulsion contient plusieurs trains d'onde de longueur L_C . Ceci correspond à notre cas, car $L_C(VIS) = 7$ cm tandis que la longueur de l'impulsion est $L_{VIS} = c\tau \sim 2$ m. Cela signifie que les lasers fondamentaux engendrent dans le milieu une polarisation non linéaire ayant une phase constante pendant le temps τ_C : le faisceau harmonique a donc naturellement dans ce cas la même longueur de cohérence que les faisceaux fondamentaux. On peut donc écrire :

$$L_C(VUV) = \min \left\{ L_C(VIS), L_{VIS}/\sqrt{5} \right\} \quad (3.6)$$

où L_{VIS} est la longueur de l'impulsion rouge ($L_{VIS}/\sqrt{5}$ celle du VUV) et $L_C(VIS)$ sa longueur de cohérence. Dans notre cas $L_C(VUV) = L_C(VIS) = 7$ cm.

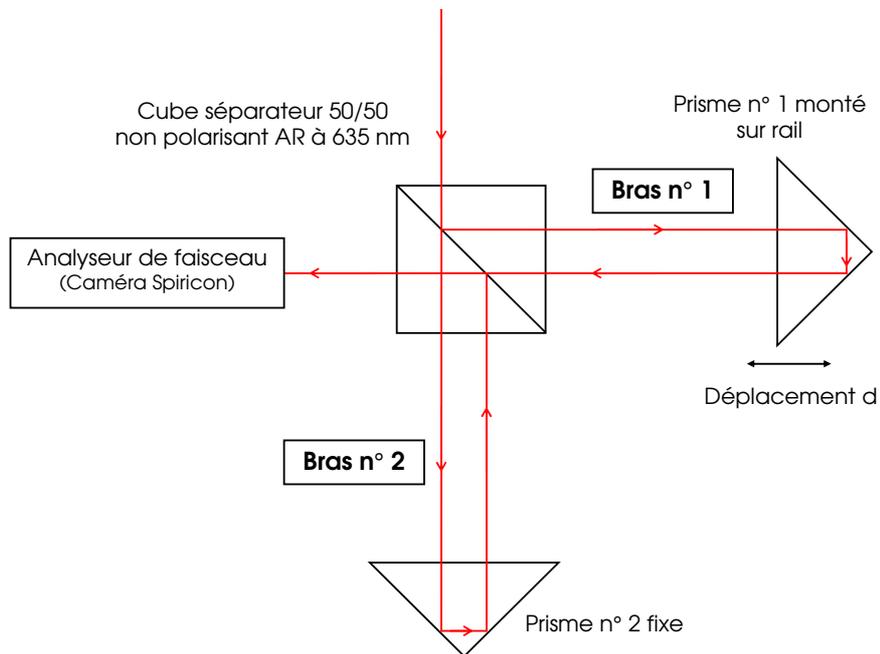


Figure 3.16 – Schéma de l’interféromètre de Michelson à 626 nm.

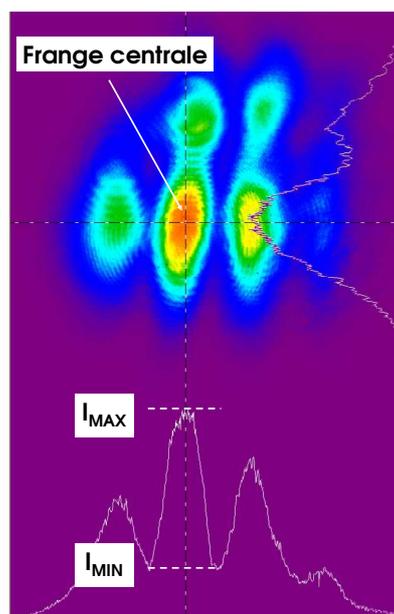


Figure 3.17 – Exemple de figure d’interférences obtenue. La visibilité est calculée à partir de la frange centrale.

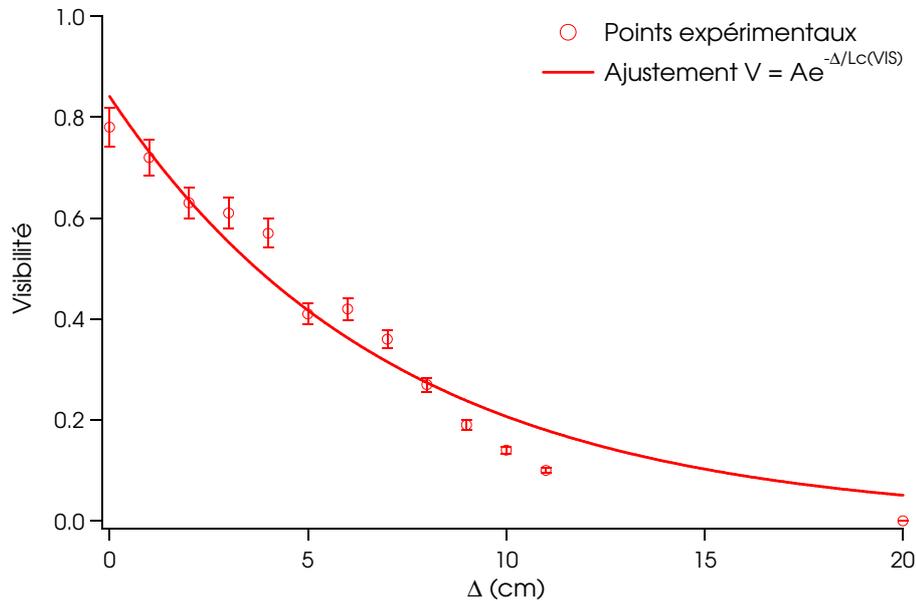


Figure 3.18 — Visibilité V de la figure d'interférences en fonction de la différence de marche Δ entre les deux bras de l'interféromètre.

Energie du laser UV après doublement de fréquence

Pour caractériser complètement notre système de doublement de fréquence, nous nous sommes intéressés au rendement de conversion du cristal doubleur de KDP. Ici aussi nous avons joué sur le retard d'ouverture des cellules de Pockels du laser Nd :Yag pour faire varier l'énergie du faisceau visible. Nous avons tracé sur la même figure (3.19) nos points expérimentaux et une courbe théorique sans ajustement tenant compte de la déplétion de la pompe qui intervient lorsque les intensités mises en jeu sont importantes⁹.

La courbe expérimentale présente bien une dépendance quadratique de la puissance UV en fonction de la puissance visible. Typiquement avec 20 mJ de rayonnement visible, on obtient une énergie UV de l'ordre de 4 mJ après le système de doublement ce qui donne un rendement de conversion mesuré de l'ordre de 20 %.

9. La formule utilisée pour cette courbe théorique pourra être trouvée p 145 dans la thèse de S. Forget « Source laser picoseconde à haute cadence dans l'ultraviolet » <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00004272/fr/>.

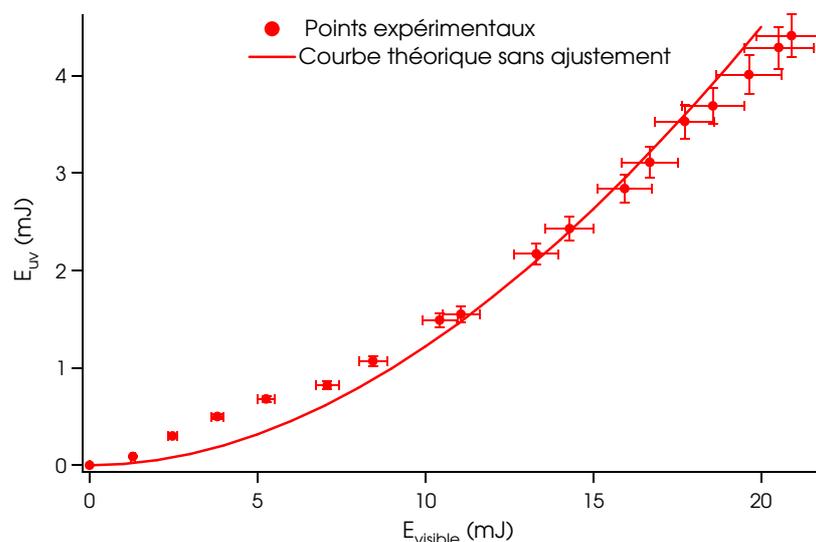


Figure 3.19 — Energie du faisceau UV en sortie du cristal doubleur en fonction de l'énergie du faisceau visible à l'entrée du cristal. La courbe théorique n'est pas un ajustement des données expérimentales. Elle tient compte de la déplétion de la pompe qui intervient lorsque les intensités mises en jeu sont importantes.

Mesure de l'énergie VUV

Plusieurs méthodes sont généralement utilisées pour déduire l'énergie VUV. La mesure absolue de l'énergie VUV est rarement précise, qu'elle résulte de mesures directes ou indirectes. Dans le premier cas, on utilise soit une chaîne spectroscopique faisant intervenir un grand nombre d'éléments (optiques telles que filtres, monochromateurs, détecteurs etc.) dont les caractéristiques sont connues sans grande précision, soit une simple photodiode ou PM dont le rendement est mal défini [19, 33, 34, 22]. Hilbig *et al.* [13] utilisent un système de détection étalonné composé d'un spectromètre à prisme et d'une photodiode. Des mesures indirectes sont déduites de la mesure de l'ionisation créée dans un gaz (par exemple Mahon *et al.* [14] utilisent la photoionisation du NO par le VUV et Hector *et al.* [23] celle de l'acétone). Lorsque la longueur d'onde est inférieure à la longueur d'onde de coupure du LiF d'autres gaz sont utilisés (le xénon pour Herman *et al.* [17], le benzène pour Kwon *et al.* [35]). Connaissant la section efficace de photoionisation, il est alors possible à partir de la mesure du courant d'ions de calculer le nombre de photons VUV.

Pour étalonner l'énergie VUV, L. Museur et D. Riedel [31, 32] ont utilisé la particularité du salicylate de sodium d'absorber tous les rayonnements entre 30 et 350 nm et de réémettre, avec un rendement constant proche de 1, des photons autour de 420 nm (Normand *et al.* [36] utilisent la même méthode). Ils ont détecté, à l'aide d'un PM pour le visible précédé d'une fenêtre en verre recouverte de salicylate de sodium, la lumière visible réémise après absorption du rayonnement UV à 313 nm (atténué de

plusieurs ordres de grandeur). Il en résulte une relation linéaire entre l'énergie UV à 313 nm envoyée sur le salicylate de sodium (que l'on peut mesurer facilement) et le signal électrique mesuré par le PM visible. Si on suppose un rendement constant de 1 quelle que soit la longueur d'onde, cette relation sera la même pour une absorption du salicylate de sodium à 125 nm. Pour remonter à l'énergie VUV dans la cuve à mercure il reste alors à mesurer (ou estimer) les transmissions à 125 nm de toutes les optiques se trouvant entre la cuve et le PM visible. D. Riedel a amélioré ce principe en éliminant toute trace de lumière résiduelle à 626 nm et à 313 nm qui perturberaient la mesure¹⁰. Des filtres intercalés entre le dépôt de salicylate de sodium et le PM visible permettent d'éliminer les éventuels photons UV qui n'auraient pas été absorbés et de couper l'émission résiduelle à 626 nm qui pourrait être détectée. En intercalant sur le chemin du faisceau VUV un miroir escamotable de coefficient de réflexion connu à 125 nm, il a pu en plus calibrer simultanément un PM sensible directement dans le VUV (le PM EMI solar blind G26E315).

Une autre façon de mesurer l'énergie VUV absolue à 125 nm est d'utiliser un étalonnage à une longueur d'onde voisine où il existe des détecteurs étalonnés. C'est cette méthode que nous avons choisi et que nous allons décrire.

Étalonnage des PMs Hamamatsu R2032 et EMI G26E315 à photocathode en iodure de césium

Dans notre cas, l'énergie VUV par impulsion est déduite de l'amplitude du signal électrique affichée à l'oscilloscope par les courbes d'étalonnage des deux PMs (différentes en fonction de la haute tension appliquée). Le signal électrique fourni par les PMs étant généralement faible à 125 nm, ceux-ci sont suivis par des amplificateurs de tension. Ne disposant pas de détecteur d'énergie absolue à 125 nm, nous avons utilisé notre laser excimère ArF dont la longueur d'onde est relativement proche de 125 nm (193 nm). Pour cette longueur d'onde nous disposons de deux détecteurs étalonnés nous permettant de couvrir la gamme d'énergie comprise entre $2\mu\text{J}$ et 20 mJ. De plus les efficacités quantiques des PMs η entre 125 et 193 nm sont comparables ($\eta_{125}/\eta_{193} = 50$ en moyenne pour nos deux PMs)¹¹. On peut alors établir une correspondance entre l'énergie mesurée à 193 nm et le signal électrique affiché sur l'oscilloscope. Ensuite, connaissant le rapport de sensibilité des PMs à 193 et 125 nm (voir en annexe (6.5) les courbes fournies par les constructeurs), on en déduit l'énergie absolue à 125 nm.

Le principe général de l'étalonnage des deux PMs est présenté figure (3.20). Nous n'allons pas ici détailler la procédure d'étalonnage de ces deux PMs (le lecteur ou la lectrice pourra se reporter en annexe (6.5)).

10. Il était important pour lui de connaître précisément les énergies appliquées à la surface des échantillons pour ces expériences de gravure.

11. On aurait pu également utiliser le rayonnement UV à 313 nm mais pour le premier PM le constructeur ne fournit pas les efficacités quantiques au-delà de 210 nm, et pour le deuxième le rapport des efficacités entre 125 et 313 nm $\eta_{125}/\eta_{313} = 3 \times 10^4$ est trop grand.

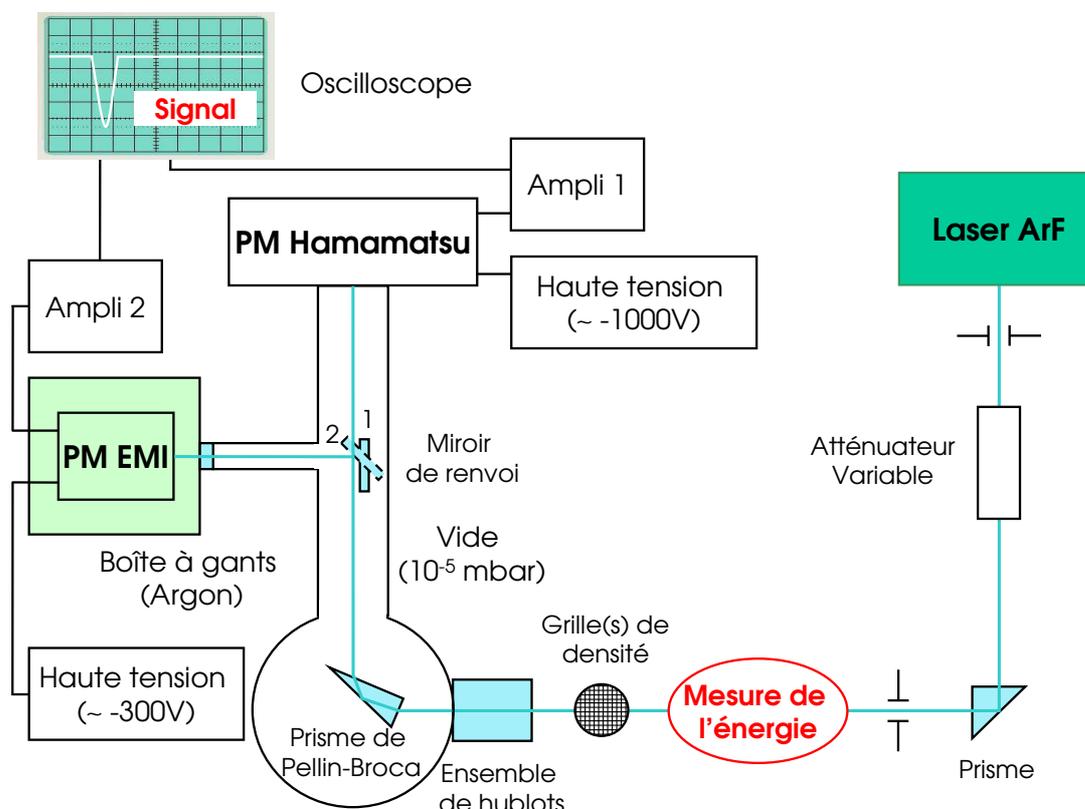


Figure 3.20 – Schéma de principe de l'étalonnage des PMs à 193 nm. Lorsque le miroir de renvoi est en position 1, le faisceau est directement détecté par le PM Hamamatsu. En position 2, le miroir réfléchit à 45° le faisceau en direction de la boîte à gants où il est détecté par le PM EMI.

Détecteur muni d'une couche d'or

Pour valider les mesures réalisées avec les deux PMs, nous avons utilisé un détecteur muni d'une couche d'or [8, 37]¹². Ce détecteur est constitué d'un collecteur cylindrique métallique (polarisé positivement à un potentiel de quelques dizaines de volts) qui collecte les photoélectrons émis par la plaque d'or (à la masse) lorsque celle-ci est bombardée par des photons VUV. En connectant la sortie du collecteur sur l'oscilloscope, on mesure via la résistance d'entrée de ce dernier le courant de photoélectrons. L'énergie à 125 nm E_{125} (en J) mesurée est déduite par la relation :

$$E_{125} = \frac{U_{125}\tau hc}{\eta R e \lambda} \quad (3.7)$$

où U_{125} est la tension mesurée, R la résistance d'entrée de l'oscilloscope (nous avons choisi = 50 Ω afin que l'impulsion ne soit pas élargie lors de la mesure de sa durée τ)

12. Je tiens à remercier très vivement C. Alcaraz du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay pour nous avoir prêté son détecteur.

et η le rendement (nombre de photoélectrons par photon incident). Le rendement de la couche d'or est assez difficile à estimer car il dépend beaucoup de son « histoire » c'est-à-dire de l'utilisation qui en a été faite. Pour en avoir une valeur à 125 nm, nous avons utilisé deux références différentes (voir en annexe (6.5)). La première provient du livre « Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy » de J.A.R. Samson qui correspond à la sensibilité d'une couche fraîchement déposée d'or et extrêmement polie. A 125 nm, le rendement est de 2.29 %. La deuxième courbe est une mesure expérimentale du rendement photoélectrique de l'or mesurée sur une grille de transmission 80 % et réétalonnée sur une photodiode XUV absolue. A 125 nm, le rendement est de 2.66 %. Nous prendrons donc comme rendement à 125 nm la valeur moyenne 2.5 %.

Résultats des étalonnages

Pour des conditions expérimentales identiques, l'énergie VUV mesurée par les trois détecteurs : les deux PMs et le détecteur muni d'une couche d'or, est la même. L'énergie VUV par impulsion maximale que nous obtenons dans la cuve à mercure à température ambiante est de l'ordre de 20 nJ pour des énergies visible et UV respectivement de 3 et 2 mJ.

3.4 Résumés des travaux des thèses précédentes sur la source VUV

Puisque cette thèse concerne essentiellement l'étude du principe d'amplification par vaporisation laser, nous allons résumer les points clés qui ont été mis en lumière au cours des trois thèses consacrées à cette source VUV.

La première thèse soutenue par H. Nkwawo (1991) [30] a eu pour objectif de mettre en place et d'optimiser une source laser VUV pour le domaine de longueur d'onde allant de 105 à 200 nm dédiée aux analyses spectroscopiques. Il a été montré depuis Mahon *et al.* [14] que le processus de mélange de fréquences dans de la vapeur de mercure peut produire une lumière VUV cohérente et accordable avec une bonne efficacité de conversion. En plus d'une étude théorique poussée sur l'ensemble des phénomènes physiques non linéaires possibles dans la vapeur de mercure, il a montré expérimentalement qu'une source énergétique pouvait être réalisée à température ambiante sans « heat pipe », sans ajout de gaz tampon et avec un seul laser visible doublé en fréquence. Le point clé de sa thèse est véritablement la mise en place d'une source utilisant le mercure non chauffé. Il a également étudié l'évolution des conditions d'accord de phase en fonction de la pression d'un gaz neutre (hélium et argon).

La deuxième thèse soutenue par L. Museur (1994) [31] avait pour finalité de se servir du rayonnement VUV pour l'étude résolue en temps de la fluorescence de dimères et d'agrégats de Van der Waals excités sélectivement dans la région VUV. Dans un premier temps, il a mis en évidence deux émissions VUV obtenues par somme de fréquences à quatre ondes résonnantes à deux et trois photons (à 125.14 et 125.056 nm) dans le mercure. Dans un deuxième temps, grâce à la brillance de la source VUV, il a été capable d'exciter le krypton et d'étudier les effets de pression sur la dynamique de relaxation.

Il s'est également intéressé aux processus de relaxation radiatifs et collisionnels dans le xénon. Enfin, il a étudié les processus de désexcitation d'agrégats de krypton.

Il a montré que la polarisation du rayonnement VUV est donnée par celle du rayonnement visible. Il a étudié l'évolution de ces deux raies en fonction des paramètres expérimentaux comme l'énergie des faisceaux fondamentaux et les conditions de focalisation.

La troisième thèse soutenue par D. Riedel (1998) [32] concernait l'ablation de polymères organiques (PMMA, PTFE) à l'aide de la source VUV. Il a étudié la faisabilité de l'utilisation de la source VUV pour l'ablation de polymères organiques utilisés en micro-électronique du type PMMA et PTFE (Téflon). Il a étudié la profondeur de gravure en fonction du nombre de tirs laser (à densité d'énergie fixée) et la variation du taux d'ablation en fonction de la densité d'énergie (par modification de la distance lentille-échantillon). Il a également mesuré les constantes d'ablation du PMMA et du PTFE. Outre une très grande qualité de gravure, elles révèlent un fort couplage laser matière et un seuil de densité d'énergie faible traduisant des processus photochimiques prépondérants. Enfin une étude de la luminescence du PMMA lors d'excitation UV et VUV a été menée.

Enfin, D. Riedel a comparé les qualités de la source VUV obtenues à l'aide d'un laser accordable à colorant et d'un OPO. Il a également mené des simulations numériques sur les raies à 125.14 et 125.056 nm pour différents angles de croisements entre les faisceaux fondamentaux et différentes polarisations. Il a proposé une explication pour l'observation de la raie à 125.14 nm basée sur la prise en compte de la population du niveau excité $7s\ ^1S_0$.

Nous allons à présent décrire la stratégie d'amplification de l'énergie VUV que nous avons mise en place.

3.5 Notre contribution à la source

3.5.1 Principe d'amplification

Sur une idée de M. -C. Castex, la technique qui a été proposée par l'équipe LUMEN pour augmenter l'énergie de la source VUV à 125.14 nm est assez simple. En effet étant donné que l'intensité VUV varie comme le carré de la densité atomique (en dehors de toute saturation et en supposant les conditions d'accord de phase réalisées) on peut amplifier cette intensité en augmentant la densité. Une méthode généralement employée est de construire des sources « heat pipe ». Le principe est toujours le même, il s'agit de chauffer le mercure autour de 150-200 °C et d'essayer de le maintenir au centre de la cellule pour éviter qu'il ne se dépose sur les fenêtres. Pour augmenter uniformément la densité atomique du milieu, ces sources nécessitent des architectures de cuves complexes. Des systèmes de refroidissement à eau [17, 35, 13] ou à azote liquide [20] sont généralement utilisés pour tenter de condenser la vapeur métallique avant qu'elle n'atteigne les fenêtres (dans certaines cuves ces fenêtres sont elles-mêmes chauffées pour favoriser la désorption des atomes de mercure qui sont parvenus jusqu'aux fenêtres [18]). Par ailleurs l'addition d'un gaz tampon (hélium [19, 20] ou argon [33, 38])

aux deux extrémités de la cuve permet également d'isoler les fenêtres de la vapeur métallique. Malheureusement aucune de ces techniques n'est totalement efficace et les fenêtres doivent être nettoyées après quelques heures d'utilisation (lorsque cela est encore possible). On peut également mentionner le fait qu'il est dangereux de manipuler des vapeurs métalliques chauffées à de hautes températures¹³.

Une autre méthode consiste à augmenter localement la densité atomique (autrement que par le chauffage de la cuve), à la fois temporellement et spatialement, en vaporisant le bain de mercure, à l'aide d'un laser annexe. Le décalage temporel entre les impulsions fondamentales et l'impulsion du laser « vaporisateur » est contrôlé par un générateur de délai réalisé par l'atelier d'électronique. En envoyant l'impulsion du laser vaporisateur une fraction de μs avant le passage des impulsions fondamentales une « plume de mercure » se forme. La densité d'atomes de mercure est donc plus élevée que celle qui se trouve au-dessus du bain de mercure liquide sans vaporisation (4.52×10^{13} at/cm³ à 20 °C). De plus, en ajoutant une pression d'argon (< 1 bar), nous avons réussi à augmenter encore un peu plus l'énergie VUV.

3.5.2 Choix du laser de vaporisation

Pour vaporiser le mercure liquide, nous n'avons pas *a priori* de restriction quant au choix de la longueur d'onde du laser (de l'UV au proche IR). Cependant le coefficient de réflexion du mercure dépend de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde. Le choix du couple « angle d'incidence + longueur d'onde » va donc déterminer la quantité $(1-R)E$ d'énergie absorbée par le mercure et donc l'efficacité de l'interaction laser/mercure.

Le coefficient de réflexion peut être calculé à partir des constantes diélectriques des milieux (ici le vide et le mercure) [39] en utilisant les relations de Fresnel. Les coefficients de réflexion en intensité en polarisation p (parallèle au plan d'incidence) et s (perpendiculaire au plan d'incidence) sont donnés par les relations :

$$R_p(\omega, \theta) = \left| \frac{p_a \epsilon_b - p_b \epsilon_a}{p_a \epsilon_b + p_b \epsilon_a} \right|^2 \quad \text{et} \quad R_s(\omega, \theta) = \left| \frac{p_a - p_b}{p_a + p_b} \right|^2 \quad (3.8)$$

où p_a et p_b , composantes normales des vecteurs d'onde des ondes transverses, sont données par :

13. Rappelons que le mercure est le seul métal liquide et volatil à température ordinaire et c'est le seul qui soit dans cet état à 0 °C. Le mercure émet, dès la température ordinaire, des vapeurs en quantité appréciable : à 24 °C la densité de vapeur saturante est de 18 mg/m³, à 40 °C elle est de 62.6 mg/m³ et à 100 °C elle est de 2 360 mg/m³. Le mercure métallique est très faiblement soluble dans l'eau et pratiquement insoluble dans les solvants organiques usuels. Les voies de pénétration du mercure sont l'inhalation (de vapeurs), l'ingestion et l'absorption percutanée. Elles dépendent de la forme chimique du mercure : mercure liquide ou vapeurs provenant du mercure métallique, ions mercuriques, composés organo-mercuriels etc. Les conséquences sur le corps humain sont catastrophiques. Les vapeurs provenant du mercure diffusent facilement à travers la membrane des alvéoles pulmonaires et passent dans le sang en se fixant aux hématies, l'absorption est d'environ 80 %. Il semble qu'une partie des vapeurs peut traverser la cavité nasale et remonter jusqu'aux bulbes olfactifs, puis gagner le système nerveux central. Pour plus d'informations le lecteur ou la lectrice pourra consulter le document à l'adresse internet suivante : http://www.haopi-detox.com/files/SITE_DETTOX_AMALGAMES_DENTAIREES_2009-02.pdf.

$$p_a = \left(\frac{w^2}{c^2} \epsilon_a - Q^2 \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad p_b = \left(\frac{w^2}{c^2} \epsilon_b - Q^2 \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

et Q , composante parallèle de tous les vecteurs d'onde, est donnée par :

$$Q = \frac{\omega}{c} (\epsilon_a)^{1/2} \sin \theta \quad (3.10)$$

avec ici $\epsilon_a = \epsilon_{vide} = 1$ et $\epsilon_b = \epsilon_{Hg}$.

Les propriétés optiques du mercure liquide peuvent être décrites en première approximation, à l'aide d'un simple modèle classique de Drude des métaux. Pour tous les métaux, il est toutefois connu que ce modèle cesse d'être valable au voisinage de la fréquence plasma car des transitions interbandes faisant intervenir des électrons des couches profondes interviennent alors. L'indice de réfraction $n(\omega)$ ainsi que la permittivité diélectrique $\epsilon_r(\omega)$ sont donnés par la relation :

$$n^2(\omega) = \epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(i/\tau - \omega)} \quad (3.11)$$

où τ (temps de relaxation) est le temps moyen entre deux collisions consécutives et ω_p la fréquence plasma correspondant à la densité d'électrons libres dans le mercure. Cette fréquence plasma est donnée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (3.12)$$

où $N = 8.158 \times 10^{28}$ at/m³ à 20 °C [40] est le nombre d'électrons libres par unité de volume du matériau, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C et $m = 9.109 \times 10^{-31}$ kg sont la charge et la masse de l'électron et $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ C².m⁻³.kg⁻¹.s² est la permittivité diélectrique du vide. Pour le mercure, on trouve une fréquence plasma ω_p et une longueur d'onde associée λ_p :

$$\boxed{\omega_p = 1.61 \times 10^{16} \text{ rad/s} \quad \text{soit} \quad \lambda_p = 117 \text{ nm}}$$

Contrairement à beaucoup de métaux (Na, K, Rb etc.) où $\lambda_p > 200$ nm [41], on voit que le mercure est encore réfléchissant à 193 nm car pour $\lambda > \lambda_p$, $\epsilon_r \sim 1 - \omega_p^2/\omega^2 < 0$, l'indice est encore imaginaire pur. Ceci est dû au fait que chaque atome de mercure libère deux électrons dans la bande de conduction (au lieu d'un seul pour les métaux alcalins cités ci-dessus), qui produisent une densité d'électrons deux fois plus grande que la densité atomique dans l'état liquide et par conséquent une plus grande fréquence plasma.

En comparant les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques, on observe de fortes déviations avec le modèle de Drude à partir d'énergie $E > 4$ eV ($\lambda < 310$ nm). Ceci est dû à une forte absorption de la lumière UV par les électrons de cœur. Par conséquent,

pour une longueur d'onde d'excitation inférieure à 310 nm le modèle de Drude n'est pas satisfaisant et nous devons utiliser les valeurs de constantes diélectriques mesurées par Inagaki *et al.* [40] pour calculer le coefficient de réflexion.

Sur la figure (3.21), nous avons tracé la réflectivité du mercure liquide dans le vide ou dans l'air en fonction de l'angle d'incidence pour quatre longueurs d'onde d'intérêt : 193, 355, 532 et 1064 nm. Pour ces quatre longueurs d'onde, nous avons pris les valeurs de constantes diélectriques données par Inagaki *et al.* et utilisé la relation (3.8). Un coefficient de réflexion de 45% est obtenu à 193 nm en incidence normale (contre 71% avec le modèle de Drude). Cette figure révèle que bien que l'absorption dans l'UV (par ex. avec des lasers excimères) soit plus efficace près de l'incidence normale, des coefficients d'absorption élevés sont également obtenus en polarisation p pour des angles d'incidence plus grands. Une forte absorption (65 %) peut être atteinte avec le faisceau fondamental d'un laser Nd :Yag à 1064 nm mais pour une incidence rasante (82°). La forte dépendance en polarisation est due à la partie réelle non nulle de l'indice de réfraction provoquant l'existence d'un angle de Brewster où la réflexion en polarisation p est minimisée et donc l'absorption maximisée. Cela ouvre quelques perspectives quant à d'autres choix de laser de vaporisation.

En conclusion, nous avons préféré un laser dont la longueur d'onde est choisie pour avoir une absorption efficace en incidence normale. Notre choix s'est porté sur un laser ArF à 193 nm.

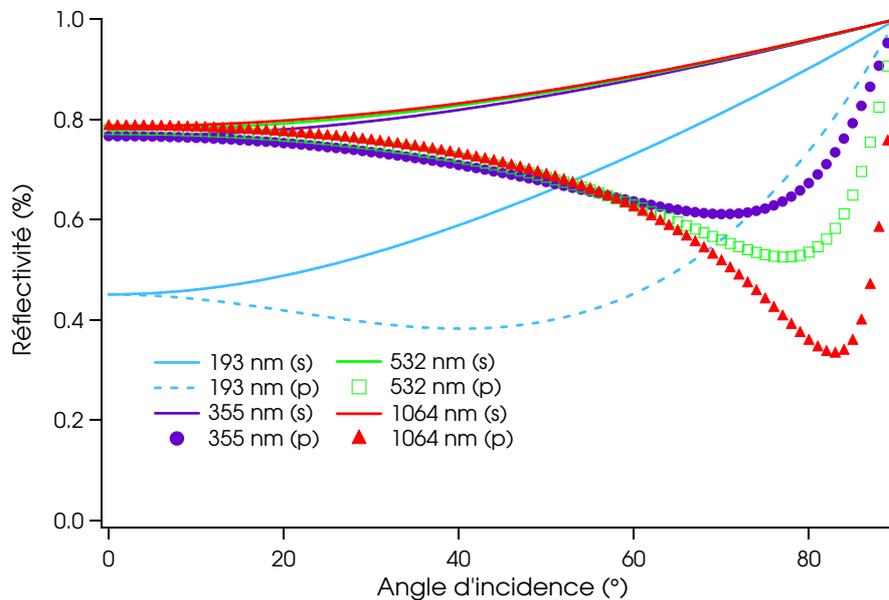


Figure 3.21 — Réflectivité du mercure en fonction de l'angle d'incidence à 193 nm et pour les harmoniques du Nd :Yag à 355, 532 et 1064 nm en polarisation s et p.

3.5.3 Montage expérimental

Le faisceau du laser ArF est dévié par un prisme UV (en silice Suprasil, $T = 76\%$ à 193 nm) vers une lentille sphérique de 85 mm de focale (en quartz Suprasil, $T = 81\%$ à 193 nm) de façon à pouvoir focaliser ce faisceau sur la surface du bain de mercure (figure (3.22)). Quel que soit l'angle d'incidence du faisceau à 193 nm, l'expansion de la plume est toujours observée dans la direction perpendiculaire à la surface du mercure liquide. Ainsi le mercure se dépose toujours au même endroit sur le hublot de protection. Pour éviter que le faisceau à 193 nm passe par une zone moins transparente à cause du dépôt de mercure, le faisceau à 193 nm n'est pas tout à fait focalisé en incidence normale (angle $\sim 10^\circ$).

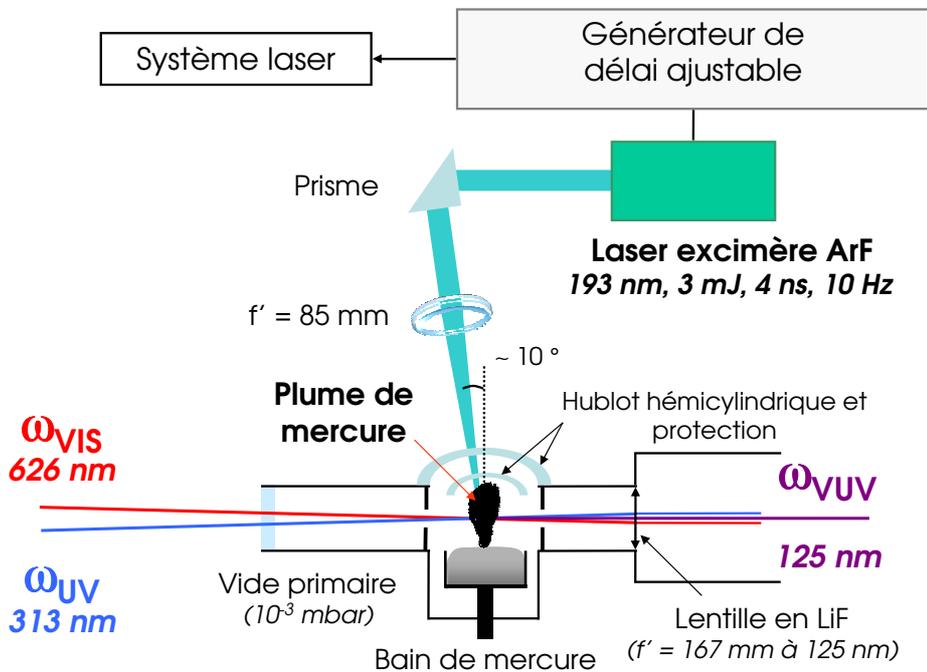


Figure 3.22 – Montage expérimental d'amplification du rayonnement VUV par vaporisation du bain de mercure. Le faisceau du laser ArF est légèrement décalé de l'incidence normale afin d'éviter de passer par le dépôt dû à l'éjection de mercure par la plume de vaporisation.

Le laser ArF à 193 nm

Les principales caractéristiques de ce laser excimère ArF à 193 nm sont :

- Energie par impulsion = 3 mJ
- Durée des impulsions = 4 ns
- Fréquence = 10 Hz
- Faisceau en sortie = section carrée de 5 mm de côté
- Non polarisé

Le laser ArF est un laser excimère (en toute rigueur on devrait dire « exciplexe »). Il est constitué d'un mélange de 5 % de fluor dans l'hélium (300 mbar), d'argon (300 mbar) et de néon (8 bar). Après quelques jours d'utilisation, un nouveau mélange doit être réalisé à cause de la contamination des électrodes qui fait alors chuter les performances.

Le générateur de délai

Afin d'introduire un décalage temporel entre l'impulsion du laser ArF et les impulsions fondamentales visible et UV, nous avons utilisé un générateur de délai. Celui-ci nous permet de générer une séquence de signaux TTL d'amplitude ± 5 V avec une précision de 20 ns. On utilise comme signal de synchronisation, le signal de commande envoyé aux lampes flashes qui va définir l'origine t_0 (figure (3.23)). Après le front montant de ce signal, on observe le spectre d'émission de fluorescence des lampes flashes. Ce spectre atteint son maximum à $t_0 + 178 \mu\text{s}$. Etant donné le retard interne de $140 \mu\text{s}$ entre le signal de commande envoyé aux cellules de Pockels et leur ouverture réelle (temps de chargement des condensateurs), le signal de commande des cellules de Pockels est envoyé à $t_0 + 38 \mu\text{s}$. Ce décalage interne de $140 \mu\text{s}$ peut varier d'une impulsion à l'autre et sera responsable d'une gigue temporelle limitant la résolution temporelle de l'observation résolue en temps de la plume d'ablation (voir chapitre 4). L'impulsion laser est détectée 150 ns après l'ouverture réelle des cellules de Pockels. De la même façon, on envoie un signal de commande au laser ArF (ici le signal TTL doit être négatif). L'impulsion du laser ArF est détectée 350 ns après le front descendant du signal de commande envoyé au laser ArF. En réglant le retard T de ce signal de commande, on modifie le décalage temporel entre les impulsions visible et UV et l'impulsion du laser ArF (indispensable pour les expériences de vaporisation).

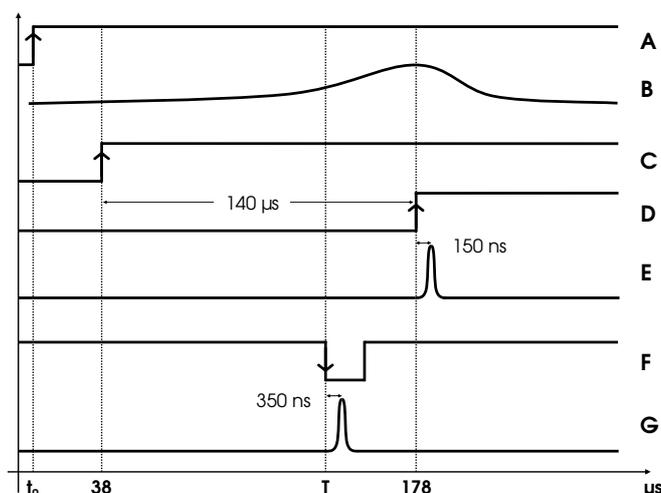


Figure 3.23 — Principe de synchronisation du laser Nd :Yag et du laser ArF. Le signal de synchronisation est le signal de commande envoyé aux lampes flashes du laser Nd :Yag à t_0 (A). Le spectre d'émission de fluorescence des lampes est maximal à $t_0 + 178 \mu s$ après (B). Le décalage interne entre le signal de commande des cellules de Pockels (C) et leur ouverture réelle (D) est de $140 \mu s$. En jouant sur le retard T du signal de commande du laser ArF (F) on modifie le décalage temporel entre l'impulsion du laser ArF (G) et l'impulsion du laser Nd :Yag (E).

3.6 Optimisation de la source avec le principe d'amplification

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus sur l'évolution de l'énergie VUV en fonction des paramètres de la source et de la plume à savoir :

1. La focalisation du laser ArF de vaporisation
2. Le délai entre les impulsions
3. La hauteur de passage des faisceaux visible et UV dans la plume
4. L'énergie du laser ArF
5. La pression d'argon
6. Les énergies des faisceaux visible et UV

Ce qui suit vise à montrer l'influence des différents paramètres cités plus haut d'un point de vue expérimental. Nous relierons, dans le chapitre 5, ces résultats aux caractéristiques de la plume (vitesse, densité etc.) grâce à des expériences d'imagerie et de spectroscopie résolues en temps.

Nous allons introduire la notion de « **gain VUV** » que nous définissons comme le rapport entre l'énergie VUV obtenue avec vaporisation et l'énergie VUV obtenue à température ambiante sans plume de mercure. Sauf mention contraire, pour les expériences qui vont suivre, les énergies des faisceaux seront de l'ordre de 3 mJ pour le visible et de 1.5 à 2 mJ pour l'UV. Ces énergies correspondent aux énergies maximales

(l'étude en fonction de l'énergie des faisceaux visible et UV sera l'objet de la dernière étude). L'énergie du laser ArF est de l'ordre de 0.7 à 0.8 mJ. Toutes ces énergies sont mesurées dans la cuve à mercure. Notons que la variation de la densité d'énergie du laser ArF est obtenue en faisant varier la focalisation du laser à énergie fixe. Pour ne pas alourdir le texte, on désignera par « délai » le décalage temporel entre l'impulsion du laser ArF et les impulsions des faisceaux visible et UV.

3.6.1 Estimation de la surface de focalisation sur le mercure

Pour étudier l'évolution de l'énergie VUV en fonction de la focalisation du laser ArF, il faut avoir une idée de la surface d'irradiation. Par des raisonnements simples d'optique géométrique et en tenant compte de la divergence du laser ArF, on peut estimer cette surface d'irradiation S à partir de la relation (voir figure (3.25)) :

$$S = \pi \left(\frac{\Delta\theta(f' - \Delta f)}{2} + \frac{\Delta f R_{spot}}{f'} \right)^2 \quad (3.13)$$

où $\Delta\theta = 4$ mrad est la divergence du laser ArF, $f' = 85$ mm la focale de la lentille utilisée, Δf le paramètre de défocalisation ($\Delta f = 0$ si le laser est directement focalisé sur la surface du mercure, voir figure (3.25)) et $R_{spot} = 2$ mm le rayon du laser ArF sur la lentille. Typiquement nous obtenons une surface de focalisation $S_0 = 10^{-3}$ cm² = 0.1 mm² pour $\Delta f = 0$ et $S_{15} = 10^{-2}$ cm² = 1 mm² pour $\Delta f = 15$ mm. Pour $\Delta f = 0$, la divergence du faisceau étant bien supérieure à la limite de diffraction, nous avons $S \gg S_{diffraction} \sim \pi \left(\frac{\lambda f'}{R_{spot}} \right)^2$.

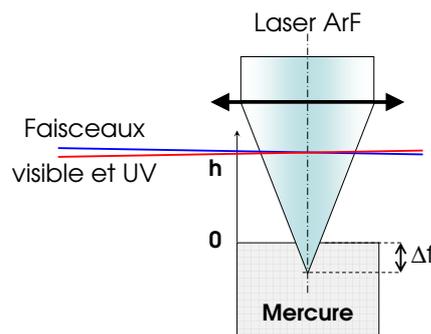


Figure 3.24 – On appelle Δf la distance entre la surface du mercure et le foyer de la lentille. Pour $\Delta f > 0$, le laser n'est pas directement focalisé sur la surface du mercure (le foyer se trouve à une distance Δf de la surface du mercure). On désigne par h la hauteur de passage des faisceaux visible et UV dans la plume de vaporisation (hauteur par rapport à la surface du mercure).

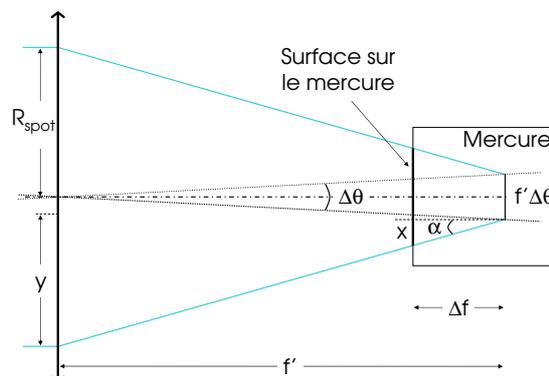


Figure 3.25 — Relation entre la surface d'irradiation sur le mercure S , le rayon R_{spot} du laser ArF sur la lentille, la divergence $\Delta\theta$ du laser ArF, la distance focale f' de la lentille et le paramètre de défocalisation Δf .

3.6.2 Nature du rayonnement amplifié

Il faut d'abord s'assurer que :

1. Le rayonnement que nous détectons est bien issu du processus somme de fréquences à 125.14 nm. En effet, les processus différence de fréquences à 208.57 nm et oscillation paramétrique à 184.96 nm sont susceptibles d'être générés puis détectés par le PM¹⁴.
2. La vaporisation du mercure n'induit pas d'autres phénomènes non linéaires.

Nous avons commencé par estimer la résolution de notre « spectromètre » constitué du prisme de Pellin-Broca et du PM (voir annexe (6.5) pour plus de détails). Compte tenu de la dispersion du prisme avec la longueur d'onde, du diamètre de la fenêtre d'entrée du PM (1.5 cm) et de l'éloignement entre la sortie du prisme et le PM, nous obtenons une résolution spectrale $\Delta\lambda = 2$ nm pour une distance entre le prisme et le PM d'environ 80 cm. Dans cette configuration et pour une position fixe du prisme de Pellin-Broca, il n'est pas possible de détecter à la fois le processus somme et les processus différence et/ou oscillation paramétrique sur le PM. Ensuite, pour une position du Pellin-Broca nous donnant un signal VUV, nous avons intercalé un filtre Lyman- α (Acton, modèle 122-XN, $T = 20\%$ à 122.6 nm, largeur à mi-hauteur = 17.1 nm, voir figure (3.26)) sur le trajet du faisceau VUV¹⁵. Nous avons mesuré une transmission de 20 % avec et sans vaporisation qui est bien celle attendue pour le VUV à 125.14 nm (à 185 nm, $T \sim 2.5\%$).

14. Mais avec des sensibilités différentes, voir les courbes en annexe (6.5).

15. Ce filtre est constitué d'un empilement de couches déposées sur un substrat en MgF_2 .

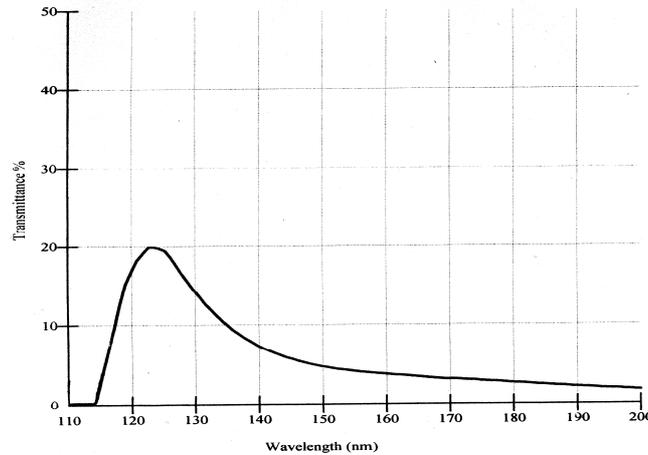


Figure 3.26 — Transmission (%) du filtre Lyman- α en fonction de la longueur d'onde (nm). A 125 nm, $T = 20\%$.

3.6.3 Energie VUV en fonction de la géométrie de la plume

Nous allons ici étudier l'effet de deux paramètres : la surface de focalisation du laser ArF sur le mercure et la hauteur des faisceaux visible et UV dans la plume pour une énergie du laser ArF constante.

Nous avons commencé par étudier l'effet de la surface de focalisation sur le gain VUV (0.1 mm^2 obtenue pour $\Delta f = 0$ et 1 mm^2 obtenue pour $\Delta f = 15 \text{ mm}$) pour une hauteur fixe des faisceaux dans la plume (figure (3.27)). Cette hauteur est obtenue pour des faisceaux « rasant » la surface. Des hauteurs inférieures ne sont pas accessibles à cause de la diffraction des faisceaux par les bords du bain de mercure. D'après la figure (3.27), le plus grand gain VUV (6) est obtenu pour un délai de $0.7 \mu\text{s}$ et reste supérieur à 5.5 pour des délais compris entre 0.4 et $1.2 \mu\text{s}$. Ce gain est obtenu pour $\Delta f = 15 \text{ mm}$ ce qui correspond à une densité d'énergie du laser ArF de 0.1 J/cm^2 (pour des valeurs de Δf supérieures, le gain est sensiblement le même). Lorsque le laser ArF est directement focalisé sur la surface du mercure ($\Delta f = 0$) la densité d'énergie atteint 0.7 J/cm^2 mais le gain VUV est plus faible (4.3) et est obtenu seulement après $0.3 \mu\text{s}$. Cette différence serait *a priori* reliée à la vitesse d'éjection des atomes de mercure (ou vitesse de propagation de la plume) qui serait plus élevée pour $\Delta f = 0$ que pour $\Delta f = 15 \text{ mm}$. En effet pour $\Delta f = 0$, la surface d'irradiation sur le mercure étant plus petite on s'attend à ce que la vitesse d'éjection des atomes soit plus grande. Il est aussi probable que le faible gain VUV obtenu pour $\Delta f = 0$ soit aussi lié à la géométrie de l'expansion de la plume différente selon la focalisation du laser ArF. Nous reviendrons plus en détail et de façon quantitative sur ces aspects au chapitre 5.

Nous avons également étudié pour une même surface de focalisation ($\Delta f = 15 \text{ mm}$ voir figure (3.28)), l'évolution du gain VUV en fonction de la hauteur h des faisceaux dans la plume. On remarque que le gain VUV augmente lorsque la hauteur h des faisceaux diminue (nous avons constaté la même tendance pour $\Delta f = 0$). Le délai

optimal (c'est-à-dire correspondant au maximum de gain VUV) mesuré pour $\Delta f = 15$ nm ($0.7 \mu\text{s}$ pour des faisceaux rasants et $1.2 \mu\text{s}$ pour $h = 2$ mm) ne semble pas être proportionnel à la hauteur h et donc être relié à la vitesse de la plume. Le délai optimal obtenu pour des faisceaux rasants la surface pourrait être le temps nécessaire pour retrouver une forte densité d'atomes à l'état fondamental après desexcitation. A ce stade de l'étude, sans les expériences d'imagerie et de spectroscopie de la plume résolues en temps, il n'est pas possible de l'affirmer. C'est pourquoi ces hypothèses seront reprises par la suite et discutées dans le chapitre 5.

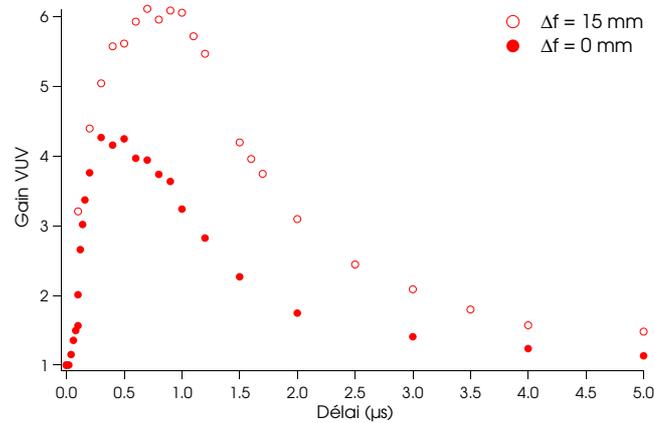


Figure 3.27 — Gain VUV en fonction du délai pour $\Delta f = 0$ ($S = 0.1 \text{ mm}^2$) et $\Delta f = 15$ mm ($S = 1 \text{ mm}^2$). Les faisceaux visible et UV rasent la surface du mercure.

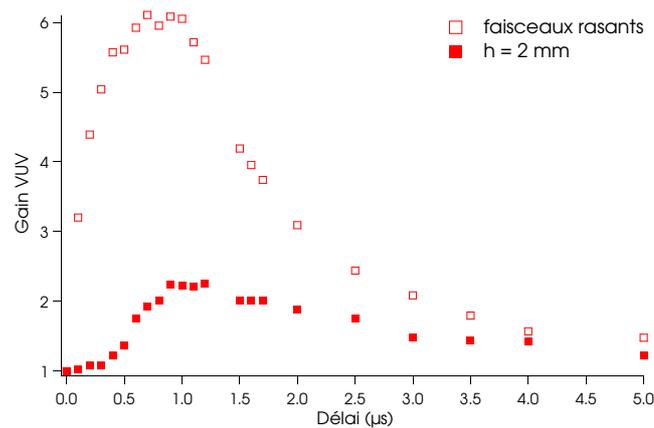


Figure 3.28 — Gain VUV en fonction du délai pour deux hauteurs des faisceaux visible et UV dans la plume (rasants et passant à 2 mm au-dessus de la surface du mercure). La surface de focalisation vaut $S = 1 \text{ mm}^2$ et correspond à $\Delta f = 15$ nm.

3.6.4 Energie VUV en fonction de l'énergie du laser ArF

Nous avons pu voir juste avant que les conditions expérimentales permettant d'avoir le maximum d'énergie VUV ne sont pas les mêmes selon que le laser est directement focalisé ($\Delta f = 0$) ou défocalisé ($\Delta f = 15$ mm). Bien que le gain VUV maximal soit obtenu dans les deux cas pour des faisceaux rasants, le délai optimal n'est quant à lui pas le même ($0.7 \mu\text{s}$ pour $\Delta f = 15$ mm et $0.3 \mu\text{s}$ pour $\Delta f = 0$, voir figure (3.27)). Nous avons donc étudié l'influence de l'énergie du laser ArF (figure (3.29)) pour deux géométries différentes mais en changeant le délai optimal.

Pour les deux géométries de plume, on voit apparaître une saturation du gain VUV avec l'énergie excimère, à 0.3 mJ pour $\Delta f = 0$ et à 0.8 mJ pour $\Delta f = 15$ mm, ainsi qu'un seuil qui est plus marqué pour $\Delta f = 15$ mm que pour $\Delta f = 0$. Pour $\Delta f = 15$ mm, à défaut d'avoir la première valeur d'énergie excimère permettant d'obtenir un gain VUV supérieur à 1, nous allons ici estimer ce seuil à partir du premier point de mesure (énergie de 0.3 mJ et gain VUV de 1.3). Cette énergie de 0.3 mJ correspond à une densité d'énergie de 0.03 J/cm². Pour $\Delta f = 0$ la valeur de ce seuil est plus difficile à estimer (le premier point de mesure correspond déjà à un gain de 3). Cependant, si comme pour $\Delta f = 15$ mm on cherche l'énergie excimère permettant d'avoir un gain de 1.3, on trouve un seuil à 0.015 mJ qui correspond à une densité d'énergie de 0.015 J/cm², plus faible que dans le cas $\Delta f = 15$ mm. La saturation du gain VUV (à 6 pour $\Delta f = 15$ mm et à 4.3 pour $\Delta f = 0$) peut quant à elle être attribuée à un écrantage plasma c'est-à-dire à une absorption de l'énergie du laser ArF par la plume qui limiterait la densité d'atomes de mercure vaporisés [42].

Nous avons essayé d'autres géométries de plume notamment en focalisant le laser ArF à l'aide d'une lentille cylindrique. Si on voulait vraiment augmenter le nombre d'atomes vaporisés, il suffirait de se placer au début de la saturation à ~ 0.8 mJ (pour $\Delta f = 15$ mm) et d'étendre la dimension latérale de la plume. Malheureusement nous sommes limités par l'énergie du laser (3 mJ maximum) et nous avons essayé d'optimiser l'énergie VUV avec une lentille cylindrique de 20 cm de focale. En faisant varier le paramètre Δf avec une plume linéaire de 5 mm nous avons obtenu des signaux VUV du même ordre de grandeur.

L'énergie excimère chutant en l'espace de quelques jours après remplissage, nous avons mis à profit l'existence de ce plateau pour obtenir des énergies VUV relativement stables. Quand l'énergie du laser ArF chute en dessous de 1 mJ (début du plateau), un nouveau mélange du laser est alors réalisé.

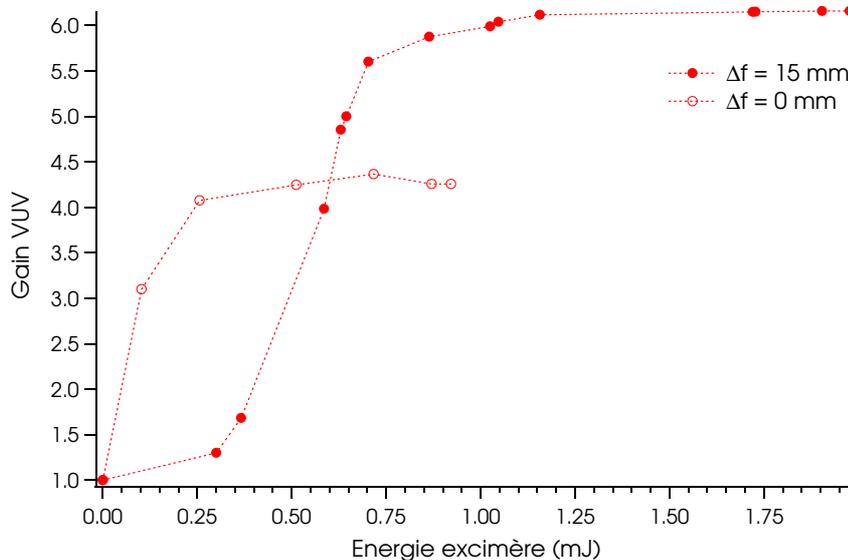


Figure 3.29 — Gain VUV en fonction de l'énergie du laser ArF pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15$ mm. Les courbes sont obtenues pour des faisceaux visible et UV rasants et pour un délai de $0.7 \mu\text{s}$ pour $\Delta f = 15$ mm et $0.3 \mu\text{s}$ pour $\Delta f = 0$.

3.6.5 Influence de la pression d'argon

Il est intéressant d'étudier l'influence de la pression d'un gaz neutre transparent sur l'énergie VUV. Alors que dans une cuve à température ambiante ($P_{sat} = 1.8 \times 10^{-3}$ mbar), l'énergie diminue très rapidement avec l'ajout d'un gaz tel que l'hélium ou l'argon [30]¹⁶, en présence de plume les conditions d'accord de phase étant modifiées l'effet du gaz n'est peut être plus le même. On peut, en outre, s'attendre à un plus grand confinement et donc à une plus grande énergie VUV (par rapport au vide avec vaporisation du mercure). Pour cette étude, nous ne pouvons plus parler de gain VUV car nous n'obtenons pas de signal VUV sans plume de vaporisation dès que l'on ajoute quelques millibars d'argon (conditions d'accord de phase défavorables).

Nous avons commencé par comparer l'énergie VUV obtenue avec vaporisation dans le vide et avec une pression d'argon. Nous avons vu que pour des énergies visible et UV maximales, le plus grand gain VUV obtenu dans le vide vaut 6 et correspond à $\Delta f = 15$ mm, un délai de $0.7 \mu\text{s}$ et des faisceaux visible et UV qui rasent la surface du mercure.

Pour des pressions d'argon de 0.5 et 1 bar (une étude systématique de la pression sera détaillée juste après), la plus grande énergie VUV est également obtenue pour $\Delta f = 15$ mm et des faisceaux visible et UV rasant la surface du mercure. De plus, nous avons remarqué que le réglage de la hauteur des faisceaux visible et UV dans la plume est beaucoup plus sensible dans l'argon que dans le vide. On peut voir figure (3.30) que

16. Transparent à 125 nm

la plus grande énergie VUV est obtenue pour 0.5 bar d'argon (facteur ~ 2 par rapport au vide) et reste supérieure à 80 % du maximum pour des délais compris entre 2 et 15 μs . Pour des délais plus grands l'efficacité du processus diminue. Cet élargissement de l'énergie VUV en fonction du délai dans l'argon est très intéressant et offrirait la possibilité d'utiliser la source avec des impulsions plus longues (plusieurs μs).

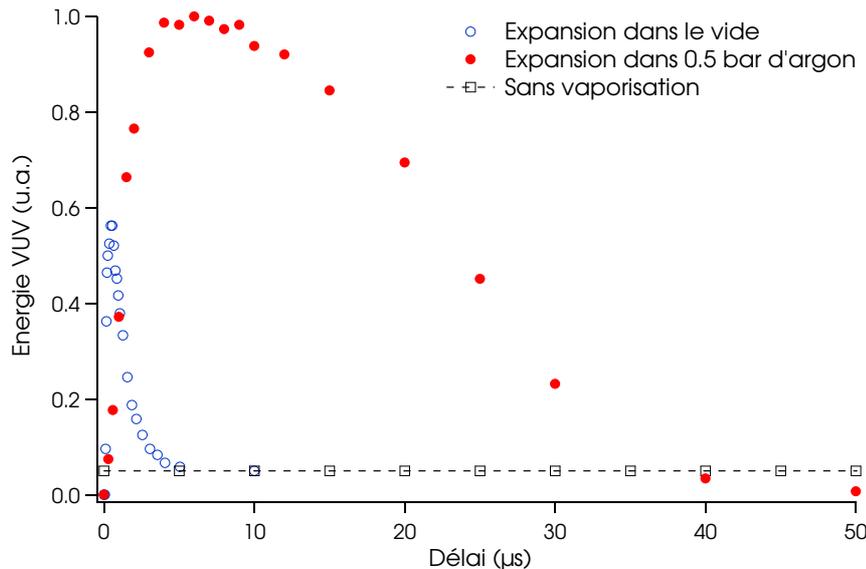


Figure 3.30 — Energie VUV (u.a.) en fonction du délai pour une expansion de la plume de mercure dans le vide et dans 0.5 bar d'argon ($\Delta f = 15$ mm). L'énergie VUV obtenue à température ambiante, indépendante du délai, est également reportée.

Nous avons ensuite réalisé une étude systématique de l'énergie VUV en fonction du délai pour des pressions d'argon allant de 0.1 à 1.25 bar (figure (3.31)). Nous n'avons pas pu expérimenter des pressions supérieures en raison de risques d'explosion du hublot hémicylindrique de la cuve. Nous avons remarqué que la hauteur des faisceaux visible et UV donnant le maximum d'énergie (« hauteur optimale ») ne change pratiquement pas avec le délai et pour des pressions d'argon allant de 0.25 à 1.25 bar. La plus grande énergie est obtenue pour une pression de 0.25 bar et pour un délai de 5 μs .

Nous avons également étudié la stabilité de la source VUV avec argon sur des durées de plusieurs dizaines de minutes. Nous avons obtenu une plus grande stabilité de la source dans le temps (par rapport au vide) ce qui aura son importance pour les expériences de lithographie. De plus, nous avons remarqué que l'énergie VUV en présence d'une circulation continue d'argon dans la cuve est supérieure et diminue moins vite que l'énergie VUV que l'on obtient en fermant la cuve une fois la pression d'argon injectée (pas de pompage). Ceci est dû à la désorption.

En conclusion, afin d'obtenir un rayonnement VUV d'énergie relativement constante sur une longue durée (plusieurs dizaines de minutes) il est préférable de mettre en place

une légère circulation d'argon dans la cuve (avec un optimum pour 0.25 bar). Lors de nos expériences de lithographie, nous avons mesuré une diminution de l'énergie VUV de seulement 10 % en 45 min (contre environ 50 % sous vide avec vaporisation et pour la même durée).

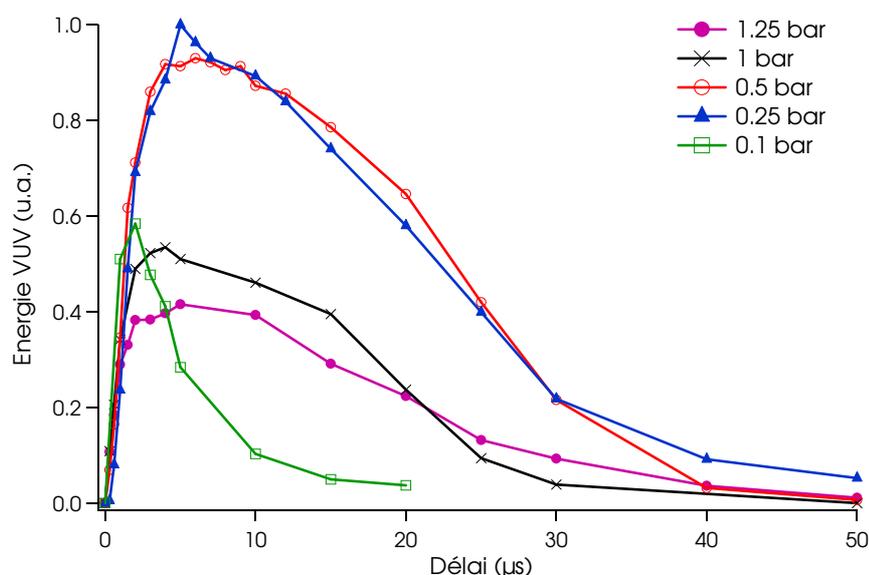


Figure 3.31 — Energie VUV (u.a.) en fonction du délai pour différentes pressions d'argon pour $\Delta f = 15$ mm. A partir d'une pression de quelques millibars d'argon, le VUV est indétectable sans vaporisation.

3.6.6 Saturation de l'énergie VUV avec l'énergie des faisceaux incidents

Dans cette partie, nous allons étudier l'évolution du gain VUV en fonction de l'énergie des faisceaux visible et UV pour les conditions optimales dans le vide ($\Delta f = 15$ mm et un délai de $0.7 \mu\text{s}$). L'énergie du laser ArF est fixée ici à 2 mJ.

Chaque bras du montage « zig-zag » étant constitué d'un ensemble lame $\lambda/2$ + prisme de Glan Thomson à 313 et 626 nm, nous avons fait varier indépendamment les énergies des faisceaux visible et UV en tournant la lame $\lambda/2$.

Nous avons observé que le gain VUV augmente fortement lorsque les énergies des faisceaux visible et UV diminuent (figure (3.32)). Sur cette figure, on voit que le gain peut atteindre des valeurs supérieures à 150 (figure du haut) pour des énergies UV inférieures à 0.3 mJ (à énergie visible constante). Pour des énergies encore plus faibles, des valeurs encore élevées de gain VUV sont obtenues mais le signal VUV sans vaporisation n'est plus mesurable. Le même type de saturation du gain est obtenu lorsque l'énergie visible varie à énergie UV constante. Le signal VUV obtenu sans vaporisation varie linéairement avec l'énergie visible et quadratiquement avec l'énergie UV comme on peut

s'y attendre en l'absence de saturation. La transition à deux photons $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ joue clairement un rôle dans la saturation observée. En effet, on peut voir que la diminution du gain VUV est beaucoup plus importante avec l'énergie UV qu'avec l'énergie visible.

Le phénomène de saturation d'un processus de mélange de fréquences résonnant à deux photons est typique de l'interaction de champs électriques intenses dans un milieu gazeux dense. L'absorption à deux photons joue un rôle clé ici car la section efficace d'absorption à deux photons de la transition $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ est particulièrement grande ($\sigma^{(2)} = 2.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \text{W}^{-2} \cdot \text{cm}^4$ [43]). Avec des intensités UV de l'ordre du GW/cm^2 (ici $2.5 \text{ GW}/\text{cm}^2$), la transition est théoriquement saturée. Cela entraîne un dépeuplement du niveau fondamental ainsi qu'une augmentation du nombre d'ions Hg^+ et d'électrons libres due à la photoionisation à trois photons. Ces effets réduisent le nombre de photons disponibles pour le mélange à quatre ondes et modifient fortement les conditions d'accord de phase.

Une modélisation détaillée de nos conditions expérimentales est particulièrement complexe. Une étude complète du mélange à quatre ondes dans le mercure, incluant les phénomènes de saturation, a été publiée par Smith *et al.* [44]. Il a montré que le transfert de population du niveau $7s^1S_0$ vers le niveau $7s^3S_1$ altère le rendement de génération de rayonnement VUV. Cependant le modèle qui y est présenté n'est pas pertinent dans notre cas du fait des faibles intensités des champs incidents prises en compte (de l'ordre du MW/cm^2), ce qui est inférieur de quelques ordres de grandeur par rapport à notre cas. Par conséquent, les effets non linéaires en compétition (émission spontanée amplifiée depuis les niveaux $7s$ jusqu'aux niveaux $6p$, la diffusion hyper-Raman, les effets non linéaires du cinquième ordre etc.) ne peuvent pas être ignorés dans notre cas. De plus, Smith *et al.* [44] distinguent deux mécanismes de saturation différents, le premier à exacte résonance et le deuxième légèrement hors résonance. Cette distinction n'a pas lieu d'être ici puisque la largeur spectrale du laser à colorant visible mesurée (0.05 cm^{-1}) que nous utilisons est plus grande que le profil Doppler d'un isotope de mercure .

Une description plus complète de la résonance à deux photons $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ nécessite une analyse plus approfondie autour de la raie $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ et sera discutée au chapitre 5.

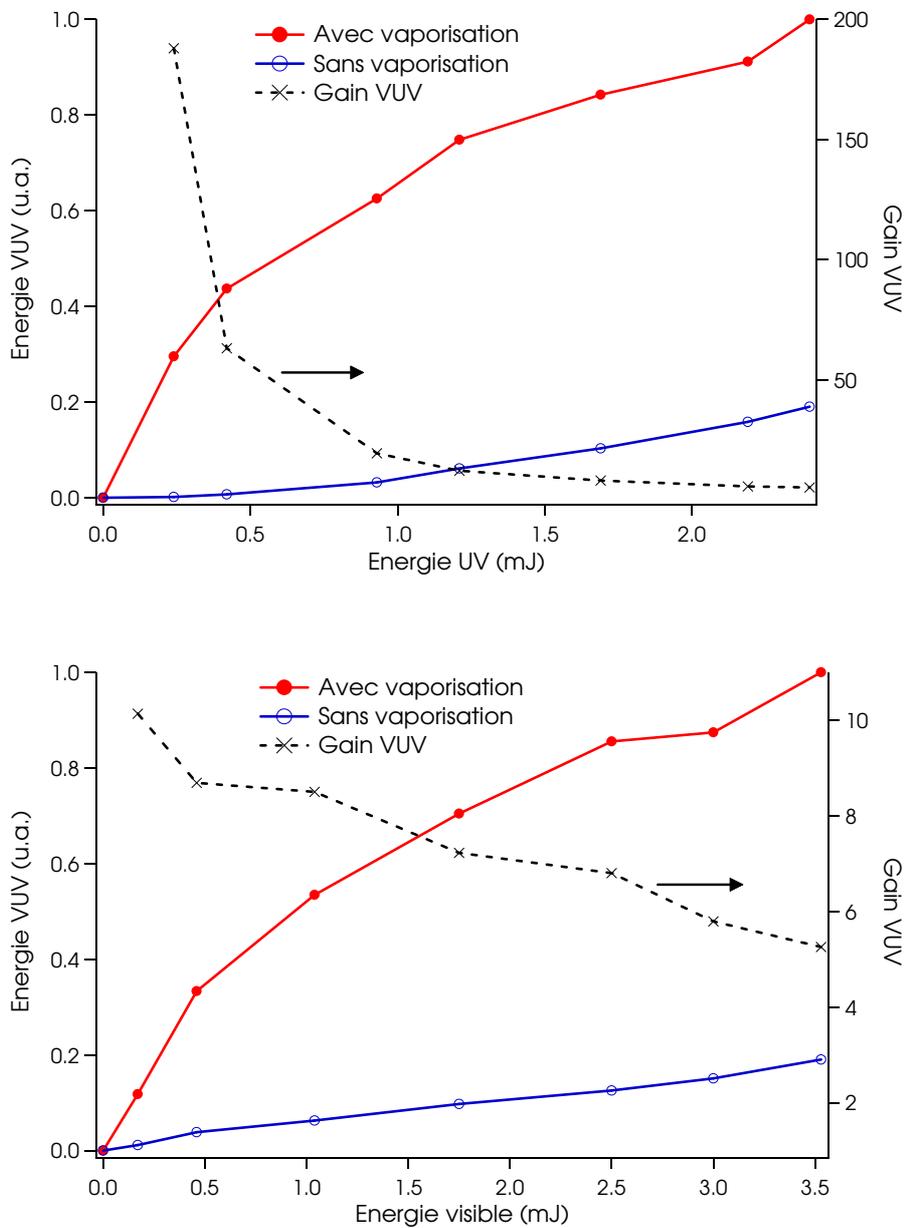


Figure 3.32 — Energie VUV (u.a.) en fonction de l'énergie UV pour une énergie visible constante de 3 mJ (haut) et en fonction de l'énergie visible pour une énergie UV constante de 2 mJ (bas).

3.6.7 Energie VUV maximale obtenue et discussion

Nous avons pu voir, d'après les étalonnages des détecteurs que nous avons réalisés, que l'énergie VUV par impulsion maximale que nous obtenons dans la cuve à mercure à température ambiante est de l'ordre de 20 nJ pour des énergies visible et UV respectivement de 3 et 2 mJ. Compte tenu d'un gain maximal de 6 apporté par la vaporisation du mercure (pour les mêmes énergies visible et UV) et d'un gain de 2 apporté par une pression de 0.25 bar d'argon, **l'énergie VUV par impulsion maximale est de l'ordre de 250 nJ.**

Ces énergies VUV sont à comparer à celles obtenues par L. Museur et D. Riedel dans les mêmes conditions. Nous avons vu qu'ils ont utilisé tous les deux le même principe d'étalonnage basé sur l'absorption dans le domaine VUV du salicylate de sodium suivi de l'émission de photons visibles avec un rendement supposé égal à un. Pour remonter à l'énergie VUV générée dans la cuve, il faut pouvoir mesurer les transmissions et réflexions à 125 nm de toutes les optiques se trouvant entre le système de détection et la cuve.

Après avoir mesuré, au spectrophotomètre VUV mis au point par M. -C. Castex [45], la transmission à 125 nm de la lentille en MgF_2 qui ferme la cuve à mercure ($T = 40\%$) et estimé la transmission du prisme de Pellin-Broca en MgF_2 à environ 2 %, L. Museur [31] a déduit de ses étalonnages une énergie VUV par impulsion de 20 μJ (à température ambiante et sans vaporisation du mercure) pour des énergies visible et UV respectivement de 15 et 3 mJ. En utilisant exactement la même procédure d'étalonnage, D. Riedel [32] a déduit une énergie VUV par impulsion de 1.3 μJ (également à température ambiante et sans vaporisation) pour des énergies visible et UV respectivement de 5 et 1.1 mJ. Dans les deux cas, les énergies visible et UV sont comparables aux nôtres. Les différences d'énergie mesurées entre L. Museur et D. Riedel résident d'une part par l'utilisation d'un doublet achromatique différent et d'autre part par la mesure à 125 nm de la transmission du Pellin-Broca qui n'était qu'estimée dans le cas de L. Museur alors qu'elle a été mesurée dans le cas de D. Riedel (10 % pour le prisme en MgF_2 et 16 % pour celui en LiF). En tenant compte de ces « vraies valeurs », les énergies mesurées par L. Museur et D. Riedel sont comparables.

Toutefois, l'énergie VUV par impulsion que nous obtenons dans la cuve à mercure à température ambiante (20 nJ) est de deux ordres de grandeur inférieure à celle mesurée par L. Museur et D. Riedel. Cette différence ne peut pas s'expliquer par une erreur de mesures d'étalonnage car ces dernières ont été répétées plusieurs fois, avec des méthodes différentes, et elles ont toutes donné des résultats cohérents. Nous avons comparé les signaux électriques que nous avons typiquement avec ceux obtenus par D. Riedel. Avec les mêmes énergies visible et UV mesurées dans la cuve, le même prisme de Pellin-Broca, le même PM avec le même gain et la même haute tension nous obtenons des amplitudes de signaux VUV identiques. De ces signaux D. Riedel en déduit une énergie VUV par impulsion de 1.3 μJ .

Les seules optiques se situant entre la cuve à mercure et le PM sont la lentille en LiF qui ferme la cuve à mercure et le prisme de Pellin-Broca. Pour ce qui est du prisme nous avons retrouvé les mêmes transmissions à 125 nm mesurées par D. Riedel (entre 10 et 15 % pour les deux prismes). Pour la lentille en LiF , nous avons mesuré une

transmission « normale » de 40 %. Notons que nous n'avons pas remarqué de dépôt de mercure significatif sur les optiques situées aux extrémités de la cuve (hublot d'entrée et lentille en LiF). Toutefois, des dépôts certainement dus aux vapeurs d'huile de pompe remontant par les tuyaux et aux saletés qui ne sont pas pompées ont été observés. Nous avons également constaté qu'il se formait toujours un dépôt sur le hublot d'entrée de la cuve au niveau du passage du faisceau UV et sur le hublot hémicylindrique au niveau du passage du faisceau ArF. Ceci est dû d'après [19] à une réaction chimique entre le faisceau UV et les résidus organiques non pompés. Curieusement Eikema *et al.* [19] ont observé un brunissement de leurs optiques, non pas du côté de la cuve à mercure mais du côté du vide secondaire ($< 10^{-5}$ bar). Nous avons remarqué qu'un nettoyage fréquent de ces deux optiques améliore très souvent les performances de la source.

Essayons tout de même d'avancer d'autres hypothèses pour tenter d'expliquer une telle différence. La présence de vapeur d'eau et d'oxygène dans la cuve à mercure et/ou dans l'enceinte sous vide, même dans des proportions faibles, pourrait expliquer une telle différence (on verra dans le chapitre 6 que la vapeur d'eau et l'oxygène absorbent fortement le rayonnement VUV). Pour s'en assurer il faudrait pouvoir mesurer la transmission à 125 nm de notre cuve en utilisant une deuxième cuve qui serait utilisée pour générer le VUV (l'enceinte sous vide étant pompée jusqu'à des pressions de 10^{-4} voire 10^{-5} mbar, il paraît peu probable que le problème vienne de cette enceinte). Une autre cause d'absorption pourrait provenir des vapeurs d'huile de pompe qui remonteraient jusqu'à la cuve. Nous pouvons aussi mentionner les difficultés liées à l'utilisation du salicylate de sodium (problèmes de vieillissement, d'épaisseur et d'homogénéité de la couche) qui rendent délicates les mesures d'énergie VUV.

On peut essayer de comparer notre énergie à celles obtenues dans la littérature avec le mercure. Cependant, compte tenu d'effets de saturation généralement observés avec les intensités des faisceaux incidents, de conditions d'accord de phase qui changent selon la densité du milieu, la longueur d'onde des lasers, le fait que les faisceaux soient focalisés ou collimatés etc. il est difficile de pouvoir comparer les énergies VUV entre elles si les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes.

Dans le but d'avoir un ordre de grandeur avec la littérature nous allons négliger les effets de saturation et supposer que l'intensité VUV est proportionnelle au carré de la densité atomique (cas $\Delta k = 0$).

Parmi les auteurs et auteures¹⁷ qui ont développé des sources VUV à 125 nm basées sur le même principe de mélange de fréquences à quatre ondes résonnant à deux photons sur la transition $6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$ et qui mentionnent des énergies VUV, citons entre autres Tomkins *et al.* [15], Mahon *et al.* [14], Hilbig *et al.* [13] et Hector *et al.* [23].

Tomkins *et al.* obtiennent, en faisceaux focalisés, une énergie à 125 nm de 25 μ J pour des énergies $E_{VIS} = 7$ mJ, $E_{UV} = 1$ mJ, une température de 130 °C et une pression

17. Aux XVIe et XVIIe siècle, on utilisait plutôt autrice. Au XVIIIe siècle, Restif de la Bretonne tentera « auteuse », mais « l'authoressse » du XIXe siècle, sous influence anglaise, sera repoussé sans ménagement : « Un journal discourait naguère sur authoressse et, le proscrivant avec raison, le voulait exprimer par auteur. Pourquoi cette réserve, cette peur d'user des forces linguistiques ? Nous avons fait *actrice*, *cantatrice*, *bienfaitrice*, et nous reculons devant *autrice*, et nous allons chercher le même mot latin grossièrement anglicisé et orné, comme d'un anneau dans le nez, d'un grotesque th. » Remy de Gourmont, Esthétique de la langue française, 1899.

de 2 Torr d'argon. Mahon *et al.* obtiennent, en faisceaux focalisés, une énergie à 125 nm de l'ordre de 20 μJ pour des énergies visible et UV comparables aux nôtres : $E_{VIS} = 2$ mJ, $E_{UV} = 1$ mJ, une température de 140 °C et une pression de 15 Torr d'hélium. Signalons aussi qu'ils obtiennent une énergie de 0.3 μJ en faisceaux parallèles. Pour la même température, Hilbig *et al.* obtiennent, en faisceaux focalisés, une énergie à 125 nm de 59 μJ pour des énergies $E_{VIS} = 19$ mJ, $E_{UV} = 8.5$ mJ et une pression de 1 Torr d'argon. Dans les trois cas mentionnés, le rendement de conversion est compris entre 2×10^{-3} et 5×10^{-3} .

Retenons uniquement les deux premiers cas, qui se rapprochent du nôtre en terme d'énergies visible et UV et pour lesquels l'énergie VUV obtenue est de l'ordre de 20 μJ en faisceaux focalisés et de 0.3 μJ en faisceaux parallèles pour une température d'environ 130 °C. En ramenant ces énergies à celles que l'on obtiendrait à température ambiante, on arriverait à des énergies de l'ordre de 50 pJ en faisceaux focalisés et 1 pJ en faisceaux parallèles.

Une comparaison qui semble plus pertinente est celle que l'on pourrait faire avec Hector *et al.* [23] qui ne chauffent pas le mercure et qui utilisent un « jet de mercure » pour réaliser la conversion de fréquences. Ils obtiennent une énergie VUV par impulsion de 1.5 nJ, avec une densité de mercure de 10^{17} at/cm³ pour laquelle il n'y a pas de saturation et pour des énergies $E_{UV} = 0.1$ mJ, $E_{VIS} = 0.9$ mJ. Cela conduit aussi à un rendement de conversion faible $\rho = 1.5 \times 10^{-6}$ qui est tout à fait comparable avec le rendement de conversion que nous obtenons à température ambiante $\rho = 4 \times 10^{-6}$.

Pour clore cette discussion sur l'écart d'énergie VUV constaté par rapport à ceux obtenus par L. Museur et D. Riedel d'une part et par rapport à ceux obtenus dans la littérature d'autre part, plusieurs hypothèses ont été avancées. Une absorption accrue du milieu en présence d'eau et d'oxygène et des problèmes divers liés à la lentille en LiF fermant la cuve et au prisme de Pellin-Broca ont été avancés. Cependant avec des signaux électriques identiques et dans les mêmes conditions expérimentales, nous mesurons une énergie de 20 nJ à température ambiante alors que D. Riedel et L. Museur obtiennent une énergie ~ 1 μJ .

Les valeurs d'énergie que nous obtenons sont « compatibles » avec la littérature pour des conditions expérimentales comparables (énergies des faisceaux incidents, densité atomique). Il reste donc le problème de cohérence entre les énergies obtenues par D. Riedel et L. Museur et les nôtres. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce jour.

3.7 Conclusion du chapitre

En conclusion, une énergie VUV maximale de 250 nJ par impulsion (un ordre de grandeur de plus qu'à température ambiante dans des conditions de saturation) a été obtenue avec notre source (voir les paramètres tableau (3.1)) et dans les conditions expérimentales suivantes :

- Pour des énergies visible et UV maximales (respectivement de 3 et 2 mJ).¹⁸

18. Une plus grande énergie UV peut être obtenue en retirant l'ensemble constitué de la lame $\lambda/2$ et du prisme de Glan Thomson dans le bras UV du montage zig-zag. En effet le faisceau UV étant déjà

- Lorsque le laser ArF n'est pas trop focalisé sur la surface du mercure ($S = 1 \text{ mm}^2$) correspondant à des densités d'énergie de l'ordre de 0.1 J/cm^2 .
- Pour une pression de 0.25 bar d'argon en circulation continue dans la cuve à mercure.
- Pour des faisceaux visible et UV qui rasant la surface du mercure.
- Lorsque le délai entre l'impulsion du laser ArF et les impulsions des faisceaux visible et UV est d'environ $0.7 \mu\text{s}$ dans le vide et $5 \mu\text{s}$ dans 0.25 bar d'argon.

Rayon des faisceaux au centre de la cuve	$60 \mu\text{m}$
Paramètre confocal	3.6 cm
Longueur totale de la cuve	30 cm
M^2 du faisceau visible	1.3
Longueur de cohérence des faisceaux	7 cm
Diamètre du faisceau VUV en sortie de cuve	1 à 2 mm
Energie visible typique dans la cuve	3 mJ
Energie UV typique dans la cuve	2 mJ
Energie VUV maximale dans la cuve	250 nJ
Rendement $\rho = E_{VUV}/(E_{VIS} + E_{UV})$	5×10^{-5}
Nombre de photons par impulsion	1.6×10^{11}
Puissance crête	35 W

Tableau 3.1 – Récapitulatif des principales caractéristiques de la source VUV.

Nous avons donc montré que l'énergie VUV peut être augmentée d'un ordre de grandeur en présence de la plume de vaporisation et en présence d'argon. De plus cette énergie reste supérieure à 80 % du maximum sur une gamme de délai d'environ $15 \mu\text{s}$ lorsqu'une pression de 0.25 bar d'argon est ajoutée ($0.7 \mu\text{s}$ pour la plus grande énergie dans le vide). Nous avons montré une saturation de l'énergie VUV en fonction de l'énergie excimère (au-delà de 0.1 J/cm^2) et en fonction de l'énergie des faisceaux visible et UV.

Des expériences d'imagerie et de spectroscopie résolues en temps sont nécessaires afin de bien comprendre les phénomènes mis en jeu dans la plume de mercure : elles font l'objet du prochain chapitre.

correctement polarisé par rapport au faisceau VUV, cet ensemble ne sert qu'à faire varier l'intensité du faisceau.

Chapitre 4

Etude de la plume d'ablation de mercure

4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'énergie du rayonnement VUV à 125.14 nm est augmentée d'un ordre de grandeur dans des conditions de saturation (de deux ordres de grandeurs en l'absence de saturation), en créant, à l'aide d'un laser excimère ArF à 193 nm, une plume d'ablation à la surface du bain de mercure liquide. L'étude de ce processus d'ablation du mercure liquide pourrait s'étendre aux autres vapeurs métalliques et même à des solides de différente nature.

Pour obtenir cette amplification, le faisceau du laser ArF ne doit pas être focalisé directement sur la surface du mercure (mais défocalisé afin d'obtenir une surface d'irradiation de l'ordre de 1 mm^2) et les faisceaux visible et UV doivent passer au plus bas de la plume d'ablation (là où la densité d'atomes est élevée, expérimentalement à une centaine de μm de la surface pour s'affranchir des effets de bords). De plus, nous avons montré l'existence d'un délai temporel optimal entre l'impulsion du laser ArF et les impulsions des faisceaux visible et UV. Ce délai est de l'ordre de $0.7 \mu\text{s}$ dans le vide et de l'ordre de $5 \mu\text{s}$ dans 0.25 ou 0.5 bar d'argon. Dans ces conditions, une énergie maximale de 250 nJ (1.6×10^{11} photons par impulsion, 35 W puissance crête) a alors été obtenue pour une pression de 0.25 bar d'argon, pour une densité d'énergie du laser ArF de l'ordre de 0.1 J/cm^2 (intensité crête de $2.5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$) et pour des énergies maximales des faisceaux visible et UV respectivement de 3 et 2 mJ dans la cuve à mercure.

Plusieurs questions peuvent alors être soulevées : Comment relier ces paramètres expérimentaux à l'optimisation de cette énergie VUV ? Est-il possible de comprendre en quoi ces paramètres sont optimaux ? Quelles sont les espèces produites dans la plume (atomes neutres à l'état fondamental, dans un état excité, ions, dimères, agrégats etc.) ? Quel est le rôle des espèces excitées ? Comment expliquer le phénomène de délai optimal ? Peut-on évaluer la densité, la température, la vitesse d'expansion à partir de

l'observation de l'émission de la plume? etc. Pour pouvoir répondre à ces questions, il est nécessaire de mettre en place des caractérisations optiques de la plume d'ablation résolues spatialement, temporellement et spectralement. Ces expériences ont été menées à l'aide de deux caméras CCD intensifiées résolues en temps. Ces caméras, permettant d'atteindre des résolutions temporelles de l'ordre de la ns, sont tout à fait adaptées à l'observation d'évolutions spatiales et temporelles de la luminescence de la plume qui peuvent varier très rapidement sur des échelles de temps très courtes (inférieures à la μs voire beaucoup plus courtes aux premiers instants). Leur utilisation est largement répandue dans des expériences de mesures de temps de vol par ablation laser pulsé et notamment pour le dépôt de films minces par ablation laser (PLD en anglais pour **Pulsed Laser Deposition**) [46] où il faut contrôler finement le dépôt de film de haute qualité.

Trois techniques complémentaires ont été mises en place dans le cadre de notre étude.

Dans un premier temps, afin de connaître la nature des différentes espèces de mercure présentes dans la plume (ions excités, atomes excités), nous avons étudié les spectres à différents instants de la vie de la plume et notamment au moment de l'interaction non linéaire. En couplant un monochromateur à la caméra, nous avons mené des expériences de type spectroscopie d'émission de plasma créé par laser (LIBS pour **Laser Induced Breakdown Spectroscopy** en anglais). Il est alors possible d'obtenir des informations sur le rôle des espèces excitées dans le processus non linéaire. Nous avons pu identifier la provenance des raies d'émission des espèces excitées de mercure et mesurer leur temps de décroissance ainsi que leur intensité relative. Cette dernière peut renseigner sur les populations des différents niveaux excités et éventuellement lorsque cela est possible sur la température de la plume.

La deuxième technique consiste à enregistrer des images complètes de la plume, à un instant t , en collectant l'ensemble de la luminescence propre de la plume. Celle-ci provient, au bout de quelques ns, des raies atomiques qui sont émises depuis les niveaux excités, peuplés de façon thermique durant le chauffage de l'impulsion laser (durée de 4 ns). En faisant varier la densité d'énergie sur la surface de mercure, nous avons comparé l'expansion de la plume dans le vide et pour différentes pressions d'un gaz transparent au rayonnement VUV (ici de l'argon). A partir de ces images nous avons pu déduire une vitesse d'expansion.

Enfin, en nous inspirant des expériences de fluorescence induite par laser (que nous appellerons LIF par la suite pour **Laser Induced Fluorescence** en anglais), courantes pour diagnostiquer les plasmas créés par laser, nous avons tiré profit de l'excitation résonnante à deux photons UV pour sonder les atomes dans leur état fondamental au moment de l'interaction non linéaire. On peut ainsi obtenir le profil de densité d'atomes à l'état fondamental (à la fois temporel et spatial) dans le volume d'interaction non linéaire. Ces techniques, bien que puissantes, ne permettent pas d'accéder simplement à la densité atomique produite dans la plume au moment de l'interaction non linéaire. Les méthodes simples traditionnelles (absorption optique, interférences) étant délicates à mettre en place pour des raisons que nous expliquerons, nous avons estimé cette densité grâce à une technique de génération de rayonnement VUV dans une géométrie

très simplifiée dans laquelle aucun effet de saturation n'intervient.

Il est important de noter que l'observation de la luminescence propre de la plume nous donne accès à la population des atomes dans leur état excité (neutres ou ions) alors que l'observation de la fluorescence induite par laser nous permet d'obtenir des informations sur les atomes dans leur état fondamental (neutres ou ions).

4.2 L'ablation laser du mercure

Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus en mettant en œuvre ces différentes techniques de diagnostic, nous allons tenter de décrire de façon simple les différentes étapes de l'interaction laser/matière. Nous verrons qu'il existe dans la littérature plusieurs modèles, certains basés sur des concepts simples de température et de chaleur pour décrire l'interaction laser/matière et d'autres plus élaborés qui prennent en compte des interactions laser/plasma, de l'émission d'électrons libres depuis le solide, de la dynamique d'expansion du plasma sous vide ou dans un gaz à basse ou haute pression etc. Dans tous les cas il est difficile d'obtenir des généralités tant les paramètres expérimentaux sont différents. Notre but ici n'est pas de décrire de façon très précise le phénomène d'ablation du mercure liquide mais d'obtenir quelques ordres de grandeur notamment sur la température de surface, sur la « longueur de vaporisation » dans l'idée d'estimer le nombre d'atomes vaporisés et donc d'en déduire la densité d'atomes de mercure dans la plume, notamment au moment de l'interaction non linéaire.

4.2.1 Modèles décrivant l'ablation laser

L'éjection de particules depuis la surface d'un matériau (solide ou liquide) induite par irradiation d'un faisceau laser intense (le plus souvent pulsé) conduit à la formation d'un nuage de matière appelé plasma, panache ou plume d'ablation se déplaçant rapidement depuis la surface. Ce nuage de matière vaporisée est constitué d'électrons, d'atomes neutres à l'état excité et fondamental, d'ions (voire aussi de molécules et d'agrégats). Le faisceau laser ne fournit pas seulement l'énergie pour transformer la matière solide (ou liquide) en gaz (fusion ou évaporation), il donne en plus aux particules éjectées de l'énergie sous forme d'excitation, d'ionisation et d'énergie cinétique.

Nous préférons par la suite le terme « plume » au terme plasma car nous montrons que dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres les fréquences optiques ω_{opt} mises en jeu sont très supérieures à la fréquence plasma ω_p . Ainsi les densités électroniques N_e atteintes dans la plume (*a fortiori* au moment de l'interaction non linéaire) sont telles que $\omega_{opt} \gg N_e e^2 / (m \epsilon_0) = \omega_p$.

Selon les caractéristiques de la source excitatrice (densité d'énergie, longueur d'onde, régime continu ou pulsé, durée d'impulsion etc.), la nature des matériaux (métaux, isolants, semi-conducteurs, solides organiques etc.) et les conditions expérimentales (vide, nature et pression du gaz ambiant etc.) plusieurs modèles tentent de décrire au mieux les interactions laser-matière. Ainsi, les problèmes d'ablation laser sur cible solide sont extrêmement compliqués.

Dans les métaux, l'interaction laser-solide est généralement décrite par un processus thermique. Un grand nombre de modèles ont été développés en utilisant l'équation de conduction de la chaleur pour décrire le chauffage du solide suivi de la fusion et de la vaporisation de la matière. Dans les métaux, le temps de relaxation (ps) de l'énergie étant inférieur à la durée de l'impulsion des lasers ns, on peut considérer que l'énergie est instantanément convertie sous forme de chaleur. Par conséquent, les concepts de température et de conduction de la chaleur sont applicables [47]. Pour des durées d'impulsion laser plus courtes (ps, fs) il faut prendre en compte un modèle à deux températures décrivant le couplage de la température des électrons et de la température du réseau [48, 49, 50].

Plusieurs modèles qui ne se concentrent pas uniquement sur les interactions laser-solide décrivent aussi la dynamique d'expansion de la matière évaporée. L'expansion de la plume a été étudiée soit à partir de modèles hydrodynamiques [51, 52, 53], soit à partir de simulations de Monte Carlo [54, 55], soit par une combinaison des deux [56, 57]. Une approche classique, basée sur les travaux initiaux de Dawson [58], puis développée par Singh *et al.* [51, 59] consiste à supposer que le plasma créé est isotherme à la température T_0 (gradient de température nul). Anisimov corrige ce modèle en considérant plutôt l'expansion du plasma comme isentropique (l'entropie reste constante), ce qui signifie l'absence de conduction de la chaleur entre les différentes parties de la plume [60, 61].

La résolution numérique des équations présentées dans les modèles de Singh *et al.* et d'Anisimov laisse apparaître une évolution principalement monodimensionnelle dans la direction perpendiculaire à la cible et met en évidence une augmentation linéaire des dimensions de la plume en fonction du temps lorsque l'expansion s'effectue sous vide. L'émission de lumière provenant de la plume en expansion présente généralement une forme ellipsoïdale [62, 63].

D'autres modèles portent une attention plus particulière sur les premières étapes de formation du plasma du fait de l'émission d'électrons depuis le solide qui absorbent une fraction de la lumière laser incidente avant que l'impulsion laser ne soit terminée [64, 65, 66]. On appellera par la suite ce phénomène « l'écrantage plasma » (plasma shielding en anglais).

Enfin, notons que par rapport à l'expansion dans le vide, les interactions de la plume avec un gaz (air ambiant, argon, hélium etc.) sont beaucoup plus difficiles à traiter à cause des nombreux processus physiques impliquant entre autres la décélération, la division de la plume, la formation d'ondes de choc, la recombinaison électrons-ions etc. Les expériences montrent que sur de large gamme de pressions (de 10^{-6} à 100 mbar) la dynamique de la plume, les spectres d'émission, la température et la densité électronique sont fortement dépendants de la pression du gaz ambiant [67, 62]. En général, l'augmentation de la pression du gaz a pour conséquence l'augmentation de la fluorescence de toutes les espèces (plus de collisions), de former un front avant et de ralentir la plume en expansion du fait d'un confinement spatial. D'autres expériences ont révélé que le milieu gazeux affecte de façon significative l'efficacité d'ablation laser [68, 69].

4.2.2 Description simple des différentes étapes d'ablation laser d'un métal

Malgré la complexité des processus d'ablation de matière (solide ou liquide) utilisant des lasers pulsés de l'ordre de la ns ou plus on peut néanmoins les décomposer en trois grandes étapes (figure (4.1)) qui peuvent se chevaucher dans le temps [42, 70]. On se limitera au cas des métaux.

1^{re} étape : Absorption de la lumière laser incidente, chauffage du métal. Interactions laser-métal

Le laser frappe la surface du métal et une partie de l'énergie incidente est rapidement absorbée par les électrons libres du métal (l'autre partie de l'énergie est réfléchiée par la surface). Ceux-ci sont amenés dans un niveau d'énergie plus élevé dans la bande de conduction. Ces électrons libres excités heurtent les phonons du réseau, transférant ainsi l'énergie qu'ils avaient absorbée au réseau. L'énergie est instantanément convertie sous forme de chaleur au réseau pour l'ablation avec des lasers ns (le temps de relaxation est de 10^{-13} s [47]). Il en résulte donc qu'après quelques ps, un équilibre thermodynamique est atteint par l'ensemble des atomes et des électrons du réseau conduisant à un très fort chauffage du volume irradié. Déjà pendant cette étape le chauffage initial du métal peut conduire à la fusion (pour un solide) voire à une forte éjection de matière vaporisée. Si ce chauffage est très rapide, la température de la surface peut atteindre très vite la température critique. On peut observer la formation de nano- et micro-particules par condensation de la plume en expansion.

2^e étape : Ejection de matière ablatée (vaporisation), formation d'un plasma dense. Interactions laser-plasma

Le volume chauffé est éjecté du métal mais continue à absorber l'énergie du laser incident (absorption assistée par laser). Ceci conduit à atténuer fortement cette énergie avant qu'elle n'atteigne la surface et à réduire l'efficacité de chauffage et de vaporisation (« écrantage plasma ») [64, 65, 66]. Si l'intensité du laser excède fortement le seuil d'ablation du métal, le faisceau laser vaporise et éventuellement ionise le matériau créant une plume au-dessus de la surface. Initialement, les atomes, les molécules et les ions subissent des collisions dans une région de haute densité formant une fine couche de vapeur ionisée située très près de la surface du métal (appelée couche de Knudsen). Cette couche mène à une expansion fortement dirigée selon la direction perpendiculaire à la surface en raison d'un fort gradient de pression vertical. Lorsque de nombreuses collisions ont lieu entre les diverses particules, le plasma peut être considéré dans un équilibre thermique local (ETL). Cela signifie que dans une zone suffisamment petite de la plume, les électrons, les ions et les atomes neutres ont la même température.

La lumière laser est essentiellement absorbée par rayonnement de freinage inverse (Inverse Bremsstrahlung) et par des processus directs d'absorption de photons par les atomes excités [71]. Le rayonnement de freinage inverse implique l'absorption d'un photon par un électron libre. L'électron est amené à un niveau d'énergie plus élevé dans

le continuum. Ce processus doit se passer près du champ coulombien d'une particule lourde (ion ou neutre) afin que la quantité de mouvement soit conservée [47]. Les deux contributions au rayonnement de freinage inverse sont l'accélération des électrons libres par collision avec les espèces neutres d'une part et avec les espèces ionisées d'autre part. Bien que la section efficace pour le rayonnement de freinage inverse électron-neutre soit plus petite que celle pour le rayonnement de freinage inverse électron-ion, la contribution électron-neutre peut être importante pour la plume en formation d'un gaz faiblement ionisé en raison de la forte concentration d'espèces neutres. En général, ces électrons libres sont initialement très peu nombreux et sont produits par émission thermique depuis le métal ou par des processus d'ionisation à un ou plusieurs photons (notamment avec les lasers UV). Dans notre cas avec le mercure ces effets sont très probables. En effet nous utilisons un laser excimère à 193 nm dont les photons ont suffisamment d'énergie pour arracher des électrons du métal (le travail d'extraction du mercure liquide est de 4.5 eV alors que l'énergie d'un photon à 193 nm est de 6.4 eV). Ceci signifie que même à des températures faibles, les électrons libres peuvent être produits par effet photoélectrique sans la participation de l'émission thermique. Les atomes éjectés peuvent entrer en collision avec un électron libre et passer dans un état excité. Ces derniers absorbent alors efficacement à 193 nm et deviennent ionisés contribuant ainsi à une autre source d'absorption (photoionisation). En effet le premier niveau excité du mercure $6p\ ^3P_0$ ayant une énergie de 4.7 eV, il suffit d'apporter une énergie de 5.7 eV pour franchir la limite d'ionisation du mercure (10.4 eV).

3^e étape : Expansion adiabatique et refroidissement du plasma.

Après la fin de l'impulsion laser, la couche initiale de gaz s'étend librement dans toutes les directions. L'énergie accumulée dans la plume pendant les deux premières étapes se répartit entre énergie interne (excitation, ionisation) et énergie cinétique [70]. Dans le vide, les atomes de la plume finissent par avoir une distribution de vitesse. Dès la fin de l'impulsion laser, il n'y a plus d'interaction laser/plume et on observe peu de transfert d'énergie et de masse à la plume d'ablation. Il n'y a plus de particule éjectée depuis la surface. La détente de la plume peut alors essentiellement être considérée comme adiabatique et la température peut être reliée aux dimensions du plasma. Lorsque l'expansion se déroule dans un gaz ambiant, c'est la forte pression interne qui conduit, au début, l'expansion de la plume (comme dans le vide) jusqu'à ce qu'elle soit égale à la pression du gaz ambiant. Après quelques μs la propagation de la plume est rapidement contrôlée par les processus d'interaction entre les espèces ablatées et les atomes et molécules du gaz ambiant.

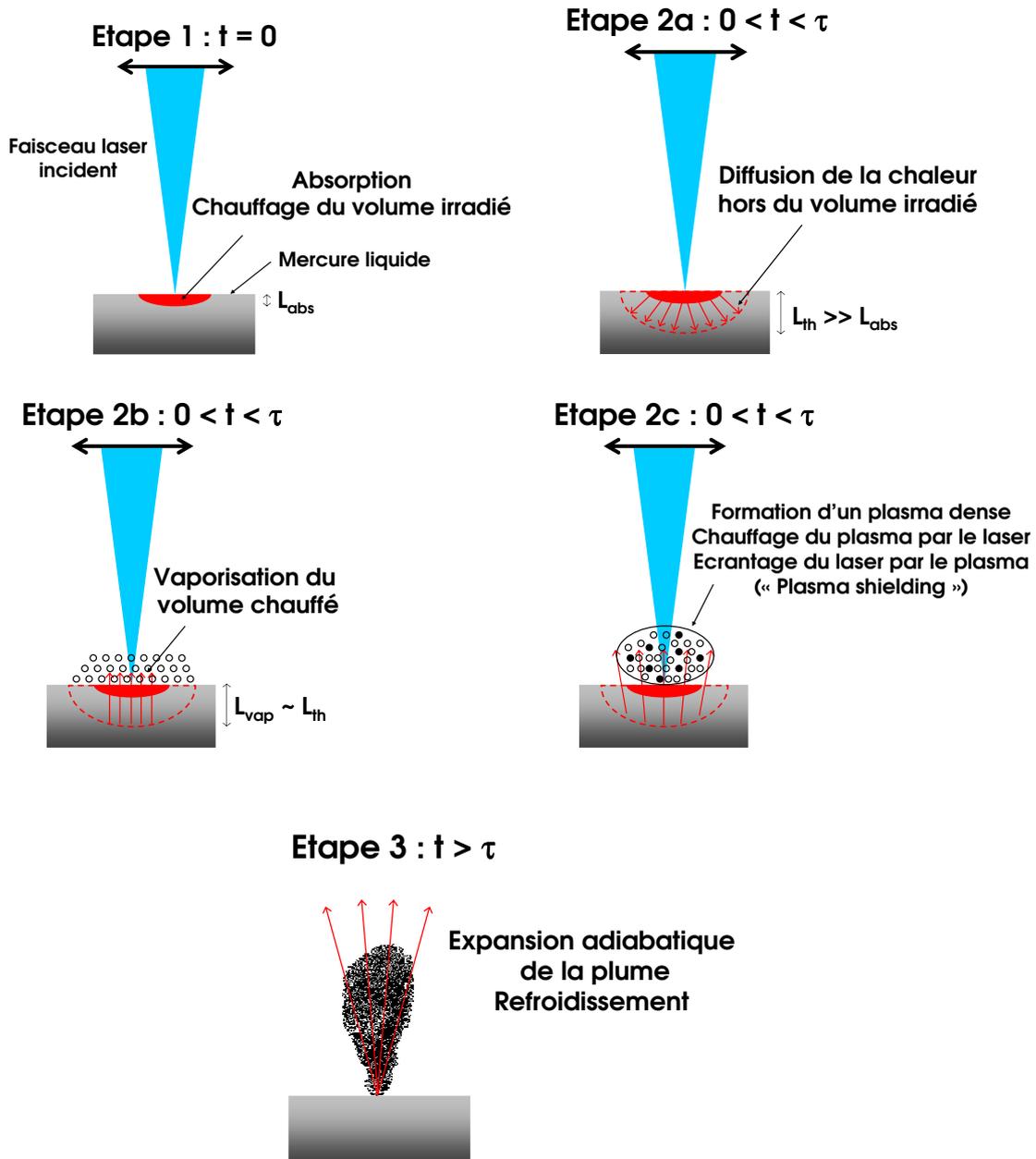


Figure 4.1 — Processus d'ablation décomposé en trois grandes étapes.

Etape 1 : Absorption de la lumière laser incidente sur une longueur L_{abs} et chauffage.

Étapes 2a, 2b et 2c : Diffusion de la chaleur hors du volume irradié sur une longueur $L_{th} \gg L_{abs}$, vaporisation de la matière ablatée sur une longueur $L_{vap} \sim L_{th}$, formation d'un plasma dense, éventuellement ionisé et chauffage du plasma dû à la réabsorption par la lumière laser incidente. Etape 3 : Expansion adiabatique de la plume et refroidissement. Notons que les étapes 1 et 2 sont largement entremêlées.

4.2.3 Récapitulatif

En conclusion, nous avons pu voir que les mécanismes de l'ablation laser sont compliqués. Cependant on peut les décomposer schématiquement en trois grandes étapes : absorption du rayonnement incident, création d'un plasma et expansion adiabatique (dans le vide). Pour donner des ordres de grandeur, à la fin de l'impulsion du laser ns, la matière vaporisée se retrouve sous forme de nuage gazeux partiellement ionisé constitué d'atomes excités, d'atomes à l'état fondamental et d'électrons. Partant d'une couche initiale de 10 à 100 μm d'épaisseur (couche de Knudsen), ce nuage se propage depuis la surface du solide.

Typiquement avec des densités d'énergie de 1 à 10 J/cm² et des surfaces d'irradiation de 0.01 à 0.1 cm², le nombre de particules ablatées varie entre 10¹⁵ et 10¹⁶ atomes par impulsion [70]. Cela conduit à une densité de la plume de 10¹⁹ et 10²⁰ atomes/cm³ et une température de quelques 10⁴ K selon la densité d'énergie et le caractère volatil du métal [72, 52]. Nous chercherons dans le paragraphe suivant à affiner (et vérifier) ces ordres de grandeur dans notre cas.

La plume se déplace typiquement à des vitesses de 10 à 20 km/s [52]. Dans notre cas, nous avons des densités d'énergie plus faibles que celles rapportées plus haut, de 0.1 à 1 J/cm² et des surfaces d'irradiation de 10⁻³ à 10⁻² cm². Notons également l'originalité de notre configuration reposant sur le caractère liquide du mercure.

Dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres, la pompe primaire connectée à la cuve à mercure permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10⁻² à 10⁻³ mbar ce qui est comparable à la pression de vapeur saturante du mercure à température ambiante (20 °C) donnée par [29] ($P_{sat}(T = 20 \text{ °C}) = 1.8 \times 10^{-3}$ mbar).

Dans la partie qui suit, à partir de raisonnements simples, nous allons établir des ordres de grandeur de la température et du nombre d'atomes vaporisés par impulsion.

4.2.4 Quelques ordres de grandeur sur l'ablation laser du mercure

Nous avons pu voir la complexité des phénomènes physiques mis en jeu dans l'ablation laser qui ne peuvent pas être décrits à partir d'un modèle « universel ». Notre but ici n'est pas d'appliquer un modèle donné d'expansion et de création de la plume ni de faire correspondre nos résultats expérimentaux à une formule plus qu'à une autre. **Par des raisonnements simples, nous cherchons à fixer les ordres de grandeurs des différents paramètres physiques** qui jouent un rôle dans la compréhension de l'efficacité de la génération de rayonnement VUV par ablation laser du mercure liquide. Certains de ces paramètres comme le nombre d'atomes éjectés par impulsion sont difficiles à obtenir expérimentalement.

Les conditions expérimentales que nous allons considérer sont les suivantes : nous supposons que notre laser d'ablation ($\lambda = 193$ nm, durée d'impulsion de 4 ns) a une énergie de 1 mJ focalisée sur une surface de 1 mm² avec une densité d'énergie uniforme (0.1 J/cm²). Cela correspond aux meilleures conditions expérimentales permettant d'avoir la plus grande énergie VUV dans le vide [73]. Nous avons vu que l'interaction laser UV-solide est communément décrite comme un mécanisme purement

thermique. En appliquant donc les concepts de température et de conduction de la chaleur, nous allons commencer par déterminer l'épaisseur le long de laquelle l'énergie est déposée (la fraction de l'énergie laser incidente absorbée par le mercure a été déterminée au paragraphe (3.5.2) du chapitre précédent et vaut 55 % en incidence normale).

4.2.5 Longueur d'absorption du rayonnement incident dans le mercure

Un paramètre important qu'il faut évaluer est la longueur d'absorption du rayonnement laser incident à 193 nm dans le mercure en incidence normale. Cette longueur est reliée à la partie imaginaire n'' de l'indice par la relation :

$$L_{abs} = \frac{\lambda}{4\pi n''} \quad (4.1)$$

Nous avons vu au chapitre précédent, dans le cadre du choix du laser de vaporisation, que pour une longueur d'onde d'excitation de 193 nm, les propriétés optiques du mercure liquide ne peuvent plus être décrites par le modèle classique de Drude. Pour calculer la partie imaginaire n'' de l'indice, nous allons donc utiliser la valeur de ϵ_r donnée par [40] à 193 nm :

$$\boxed{\epsilon_r(193 \text{ nm}) = \epsilon_{r1} + i\epsilon_{r2} = -0.8339 + i0.8262} \quad (4.2)$$

On en déduit $n'' = 1.0019$ et donc une longueur d'absorption à 193 nm :

$$\boxed{L_{abs} = 15.3 \text{ nm}}$$

Connaissant cette longueur d'absorption, nous avons à présent besoin de connaître la fraction de lumière incidente réellement absorbée par le mercure. Dans une approche simplifiée, nous aimerions dire que la fraction $A = 1 - R$ de l'énergie incidente est transformée en chaleur puis résoudre l'équation de la chaleur. Cependant, il est important de noter qu'estimer l'énergie absorbée après réflexion est une simplification du problème dès que la densité d'énergie incidente devient assez grande pour provoquer la vaporisation du mercure avant que l'impulsion ne soit terminée. En effet, comme on a pu le voir avant, dès que la matière s'est évaporée, la formation de la plume a pour conséquence l'apparition :

1. D'un « écrantage » à la surface du matériau.
2. D'une absorption des espèces atomiques de la plume gouvernée par l'absorption d'électrons libres par rayonnement de freinage inverse, par l'absorption par photoionisation des espèces excitées etc.

En pratique, la diffusion rendant difficile la mesure de l'énergie réfléchie, la plupart des auteurs et auteures considèrent toujours que l'énergie absorbée est donnée par $(1 - R)E$ où E est l'énergie incidente par impulsion.

Pour résumer, on peut dire que bien qu'une énergie supérieure à $(1 - R)E$ soit effectivement couplée à la matière (cible et plume), la quantité d'énergie effective absorbée par la cible solide ou liquide est inférieure à $(1 - R)E$.

4.2.6 Chauffage par laser : estimation de la température de surface et de la quantité d'atomes éjectés par impulsion

Dans ce paragraphe, nous voulons obtenir un ordre de grandeur de la température atteinte à la surface du mercure et du nombre d'atomes vaporisés dans le cas d'une expansion dans le vide. Le cas d'une expansion sous argon ne sera pas traité ici car il est difficile à modéliser de façon simple. Le problème, comme nous allons le voir, est loin d'être simple. Outre l'intérêt fondamental de connaître ce paramètre, cette étape devrait en théorie nous permettre d'avoir une idée du nombre d'atomes vaporisés par impulsion. Comme l'expansion adiabatique de la plume (dernière étape du processus d'ablation) est relativement simple à modéliser et est facilement observable avec une caméra CCD résolue en temps, il est important de savoir ce que nous pouvons apprendre à partir d'estimations de base de thermodynamique.

D'autre part on peut estimer cette température à l'aide de simulations numériques. Citons les travaux de Bogaerts *et al.* [42] qui ont mené une étude très détaillée sur la modélisation de l'ablation laser dans le cas des métaux (cible de cuivre) sous irradiation de laser ns. En considérant le cas d'une cible éclairée avec une intensité de l'ordre de 10^7 à 10^9 W/cm², ils ont calculé à la fois la température de surface et la température de la plume. Ils ont trouvé que la température de la surface varie entre 500 et 7 000 K et que la température de la plume varie entre 800 et 20 000 K. Ils montrent qu'à partir d'une intensité de 10^9 W/cm² l'absorption du plasma commence à faire son apparition.

Citons également à titre d'exemple Amoruso [52] qui a calculé une température de plume de 20 000 K dans le cas d'une cible d'aluminium avec un laser à 350 nm (6 ns) et une intensité d'irradiation $I = 10^9$ W/cm². Kar [74] a calculé une température de plume de 10 000 K dans le cas d'une cible de niobium avec un laser à 248 nm (30 ns) et une intensité d'irradiation $I = 5 \times 10^8$ W/cm². Zhang [75] a calculé une température de plume comprise entre 10 000 K et 20 000 K dans le cas d'une cible de graphite avec un laser à 248 nm (10 ns) et une intensité $I = 3 \times 10^8$ W/cm².

Dans notre cas nous avons des densités d'énergie plus faibles que celles rapportées plus haut, de 0.1 à 1 J/cm² conduisant à des intensités comprises entre 10^7 et 10^8 W/cm². Bien qu'en ayant des intensités plus faibles, étant donné que le mercure est liquide, on s'attend aussi à obtenir des températures de l'ordre de 10^4 K.

Nous verrons qu'avec les profils de vitesse nous déduirons une température du plasma initial avant expansion.

Notations

Grandeurs thermodynamiques du mercure prises à 20 °C et à pression ambiante :

- ρ est la densité volumique à 20 °C.

- C_p est la chaleur spécifique (J/g/K).
- K_{th} est la conductivité thermique (W/m/K).
- $D_{th} = K_{th}/(\rho C_p)$ est la diffusivité thermique (m^2/s).
- L_{abs} est la longueur d'absorption (de pénétration) du rayonnement incident.
- $L_{th} \sim \sqrt{D_{th}\tau}$ est la longueur de diffusion thermique (τ est la durée de l'impulsion).
- ΔH_{vap} est l'enthalpie massique de vaporisation ou chaleur latente de vaporisation (J/kg).
- T_C est la température critique (K), c'est-à-dire la température au-delà de laquelle les phases liquide et vapeur ne sont plus distinctes.
- $P_{sat}(T_{amb})$ est la pression de vapeur saturante à température ambiante.

ρ	13.54 g/cm ³
C_p	0.138 J/g/K
K_{th}	8.25 W/m/K
D_{th}	4.4×10^6 m ² /s
L_{abs}	15 nm
L_{th}	133 nm
ΔH_{vap}	2.94×10^5 J/kg
T_C	1478 °C
$P_{sat}(T_{amb} = 20 \text{ °C})$	1.8×10^{-3} mbar

Tableau 4.1 – Données des grandeurs thermodynamiques utilisées (tirées de [29]).

Les **paramètres caractéristiques de notre expérience** que nous allons considérer sont :

- $A = 1 - R = 55$ % est la fraction d'énergie absorbée.
- $I = E/(S\tau) = 2.5 \times 10^{11}$ W/m² est l'intensité incidente correspondante à l'énergie incidente $E = 1$ mJ.
- $S = 1$ mm² est la surface d'irradiation
- $\tau = 4$ ns est la durée de l'impulsion laser

La résolution rigoureuse de l'équation de la chaleur est un problème complexe car la vaporisation se passe simultanément ce qui requiert de prendre en compte la chaleur latente de vaporisation, le décalage de la position de la surface liquide du mercure en fonction du temps et la forte absorption de la lumière par la plume en formation. Pour avoir en tête quelques ordres de grandeur, nous allons estimer la température dans quelques cas modèles très simplifiés puis nous verrons quel processus est le plus important.

Prise en compte de la conduction de la chaleur

Si on ne prend pas en compte la diffusion de la chaleur dans le mercure mais que l'on considère que toute l'énergie absorbée sert uniquement à chauffer le volume correspondant au produit de la surface d'irradiation S par la longueur d'absorption L_{abs} , on aboutit à une température de l'ordre de 10^4 K ($\gg T_{amb}$). On ne peut donc pas ignorer l'énergie requise pour vaporiser le mercure liquide (chaleur latente de vaporisation C_p). Nous allons ici estimer l'influence de la conduction de la chaleur seule (nous laisserons de côté pour le moment la transition de phase reliée à ΔH_{vap}). L'énergie absorbée chauffe le mercure (terme relié à la chaleur spécifique C_p) mais diffuse aussi vers les zones plus froides (terme relié à la conductivité thermique K_{th}). Puisque les métaux ont de grandes conductivités thermiques, ce dernier terme ne peut pas être négligé sans que cela ne mène à une surestimation de l'élévation de température même pour des échelles de temps de la ns (comme on vient de le voir juste avant). Cette affirmation reste vraie tant que la longueur d'absorption reste plus petite que la longueur de diffusion thermique L_{th} . Dans notre cas, la condition $L_{abs} \ll L_{th}$ est vérifiée ($L_{abs} = 15$ nm et $L_{th} = 133$ nm).

Notons également que cette longueur de diffusion apparaît lorsque nous résolvons l'équation de la chaleur dans un cas simplifié où nous considérons le mercure comme liquide (sans transition de phase). La longueur d'absorption L_{abs} du rayonnement incident (15 nm) étant très petite devant les dimensions latérales de la zone de mercure chauffée (1 mm par 1 mm), le transfert de la chaleur peut être considéré comme un problème à une dimension. La forme générale de l'équation de la chaleur peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial T(y,t)}{\partial t} = D_{th} \Delta T(y,t) + \frac{q_{th}}{\rho C_p} \quad (4.3)$$

où q_{th} est l'énergie déposée par unité de temps et par unité de volume (densité de puissance en W/m³) donnée par :

$$q_{th} = \left| \frac{dI}{dy} \right| \quad (4.4)$$

où $I(y)$, intensité du rayonnement à une distance y dans le mercure, s'écrit :

$$I(y) = (1 - R) I_0 e^{-y/L_{abs}} \quad (4.5)$$

On arrive donc à l'équation de la chaleur :

$$\rho C_p \frac{\partial T(y,t)}{\partial t} - K_{th} \frac{\partial^2 T(y,t)}{\partial^2 y} = \frac{1}{L_{abs}} (1 - R) I_0 e^{-y/L_{abs}} \quad (4.6)$$

Puisque $L_{abs} \ll L_{th}$, la source de chaleur peut être considérée comme plane, dans ce cas la solution de l'équation (4.6) est connue [76] et s'écrit :

$$\Delta T(y,t) = \frac{1-R}{\rho C_p \sqrt{D_{th} \pi}} \int_0^t \frac{I(t-\zeta) e^{-y^2/(4D_{th}\zeta)}}{\sqrt{\zeta}} d\zeta \quad (4.7)$$

où ΔT représente la différence de température par rapport à la température ambiante ($T_{amb} = 20^\circ \text{C}$ pour $t < 0$). Cette solution prend une forme simple pour $y = 0$ (à la surface) et pour une impulsion de forme carrée ($I_{inc} = I_0$ pour $0 < t < \tau$ et $I_{inc} = 0$ pour $t > \tau$) :

$$\Delta T(0,t) = \begin{cases} \frac{1-R}{\rho C_p \sqrt{D_{th} \pi}} \int_0^t \frac{I_0}{\sqrt{\zeta}} d\zeta = \frac{2(1-R)I_0}{\rho C_p \sqrt{D_{th} \pi}} \sqrt{t} & \text{pour } t < \tau \\ \frac{1-R}{\rho C_p \sqrt{D_{th} \pi}} \int_0^\tau \frac{I_0}{\sqrt{t-\zeta}} d\zeta = \frac{2(1-R)I_0}{\rho C_p \sqrt{D_{th} \pi}} (\sqrt{t} - \sqrt{t-\tau}) & \text{pour } t > \tau \end{cases}$$

A partir des données que nous avons sur le mercure on obtient l'évolution de la température en fonction du temps (figure (4.2)).

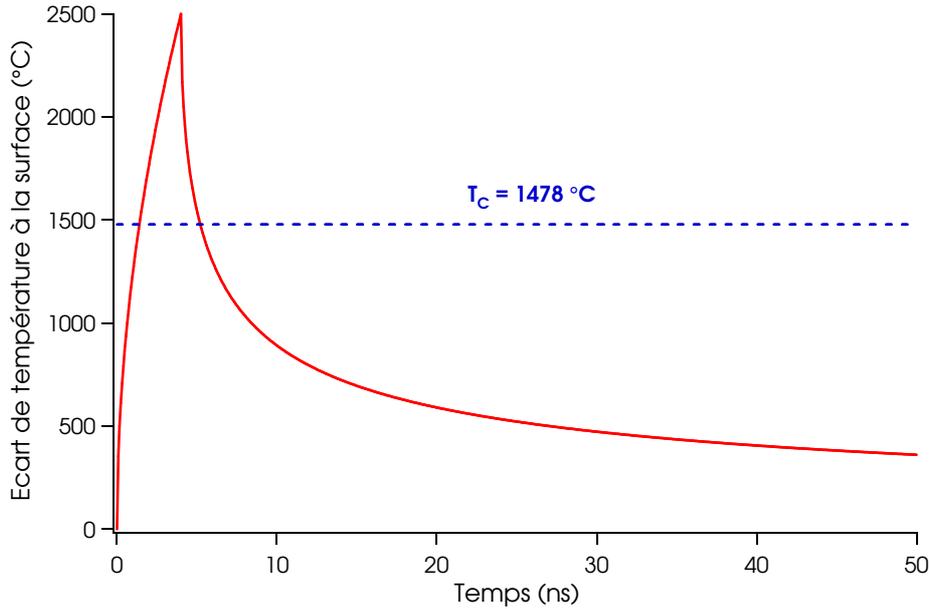


Figure 4.2 – Ecart de température à la surface du mercure liquide en fonction du temps dans le cas où seule la diffusion thermique est prise en compte mais pas la vaporisation.

Nous pouvons voir que pour une énergie incidente de 1 mJ par impulsion sur la surface du mercure, la température dépasse très rapidement (au bout de 1.4 ns) la température critique T_C . Cela montre bien que l'hypothèse que le mercure reste à l'état liquide et ne se vaporise pas durant le processus n'est pas valable. Bien que l'ordre de

grandeur obtenu sur la température soit devenu plus raisonnable que celui obtenu sans considérer l'équation de la chaleur (10^4 K), nous devons à présent prendre en compte la transition de phase (car $T > T_C$). Il est intéressant de remarquer que l'écart de température maximale atteint à la fin de l'impulsion peut s'écrire :

$$\Delta T_{max} = \frac{2(1-R)I_0\tau}{\rho C_p L_{th} \sqrt{\pi}} = \frac{2(1-R)E}{\rho C_p L_{th} S \sqrt{\pi}} \quad (4.8)$$

On trouve $\Delta T_{max} = 2\,500$ °C. On peut remarquer que :

$$\rho C_p L_{th} S \Delta T_{max} = \frac{2(1-R)E}{\sqrt{\pi}} \sim (1-R)E \quad (4.9)$$

qui est la même équation que l'on obtient si on considère que toute l'énergie absorbée sert uniquement à chauffer le volume $S \times L_{abs}$, mais où nous avons remplacé la longueur d'absorption L_{abs} par la longueur de diffusion thermique L_{th} . Cela revient à dire que tout se passe comme si l'énergie absorbée $(1-R)E$ servait à chauffer jusqu'à la température ΔT_{max} un volume SL_{th} où L_{th} représente donc l'ordre de grandeur de la profondeur de la zone chauffée (133 nm).

Prise en compte de la chaleur latente de vaporisation

Nous devons d'abord souligner le fait que, contrairement au cas des solides métalliques, nous ne pouvons pas séparer la vaporisation du mercure en deux étapes qui seraient :

1. Chauffage du mercure liquide jusqu'à la « température de vaporisation ».
2. Vaporisation du mercure.

Cela pourrait être le cas pour une plume en expansion dans une atmosphère d'argon mais pas dans le vide. Par conséquent, l'état du mercure avant l'impulsion est donné par le couple (P, T) localisé le long de la courbe de vaporisation (figure (4.3)) : la température de vaporisation est donc la température ambiante [77].

Une première façon d'introduire l'enthalpie de vaporisation (ou chaleur latente de vaporisation) est de partir de l'équation (4.9) et d'écrire que l'énergie absorbée sert à deux choses :

1. Une fraction $\rho C_p L_{th} S \Delta T'$ est utilisée pour chauffer la matière liquide (comprise dans un volume SL_{th}) jusqu'à la longueur de diffusion thermique L_{th} et jusqu'à une température donnée T' (et non jusqu'à la longueur d'absorption L_{abs} , ainsi nous n'avons pas à prendre en compte la diffusion de la chaleur dans un terme séparé).
2. Le reste $\rho L_{th} S \Delta H_{vap}$ est utilisé pour vaporiser la même quantité de matière liquide à la température T' (ΔH_{vap} est l'enthalpie massique de vaporisation en J/kg).

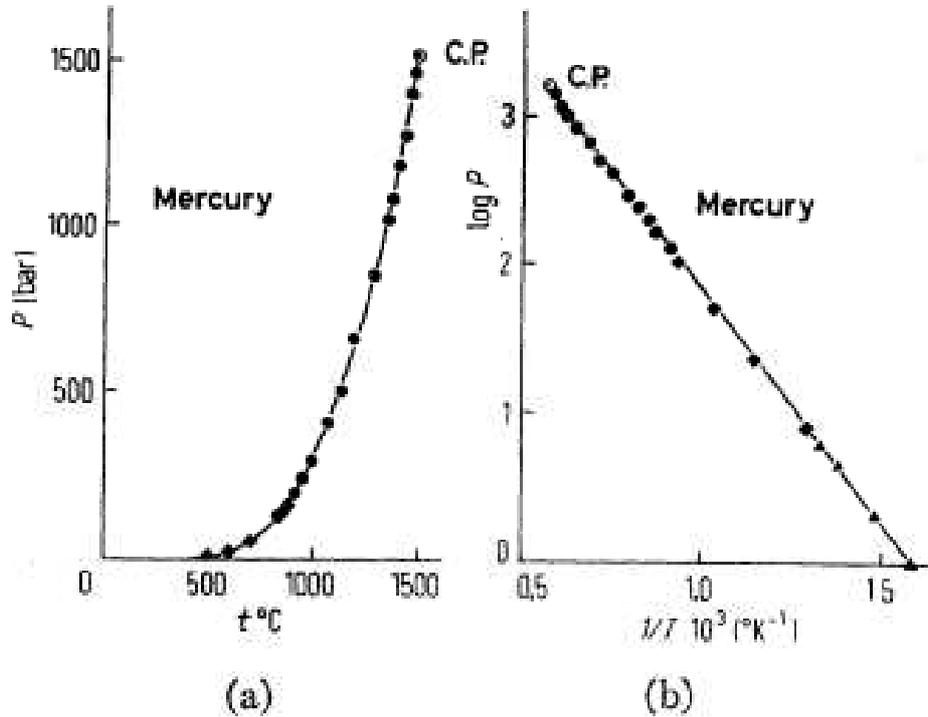


Figure 4.3 — (a) Courbe de pression de vapeur du mercure liquide jusqu'au point critique. (b) $\log P$ en fonction de $1/T$. \bullet : petites valeurs de T , points expérimentaux (valeurs de Hensel). \blacklozenge : valeurs moyennes de T , valeurs de Cailletet, Collardeau et Riviere (1926).

\blacktriangle : grandes valeurs de T , valeurs de Douglas, Ball et Ginnings (1951).

On obtient alors l'équation :

$$(1 - R)E \approx \rho C_p L_{th} S \Delta T' + \rho L_{th} S \Delta H_{vap} \quad (4.10)$$

Pour être plus rigoureux, il faudrait considérer ce problème comme celui, classique, d'une chaudière et prendre en compte les chaleurs spécifiques le long de la courbe de saturation (p. 294 « Cours de physique : thermodynamique, collection Dunod » [78]). Ainsi la chaleur spécifique C_p serait remplacée par la chaleur spécifique du mercure liquide C_l le long de la courbe de saturation (pour cela il faudrait connaître $C_l(T)$ jusqu'au point critique). Il faudrait également ajouter la fraction de l'énergie utilisée pour chauffer la vapeur de mercure déjà produite dès le départ (avec là aussi la chaleur spécifique de la vapeur de mercure $C_v(T)$ le long de la courbe de saturation). Ces données $C_l(T)$ et $C_v(T)$ n'étant pas connues, on se contente du calcul simplifié.

En utilisant le ΔT_{max} (voir équation (4.9)) qui représente l'écart de température maximal qui serait atteint à la fin de l'impulsion si l'énergie $(1 - R)E$ servait à chauffer le volume SL_{th} sans changement de phase (sans vaporisation), l'équation (4.10) devient :

$$\Delta T' = \Delta T_{max} - \frac{\Delta H_{vap}}{C_p} \quad (4.11)$$

Cela conduit à :

$$\boxed{\Delta T' = 370 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Cette diminution considérable de la température estimée signifie qu'entre les deux termes de l'équation (4.10), le terme lié au changement de phase (celui de droite) est prédominant. Une façon simple de le vérifier est de calculer ce que serait l'épaisseur de matière ablatée s'il n'y avait pas de chauffage (vaporisation à température constante) :

$$\rho L_{vap} S \Delta H_{vap} = (1 - R) E \quad (4.12)$$

cela donne $L_{vap} = 138 \text{ nm}$ qui est du même ordre de grandeur que L_{th} . Cette longueur L_{vap} représente l'épaisseur de mercure liquide qui serait vaporisée dans la limite où l'échauffement serait nul (vaporisation isotherme, $C_p \rightarrow \infty$). Le rapport L_{vap}/τ représente ainsi la vitesse de l'interface liquide/vapeur. Ainsi le front de l'onde thermique se propage à la même vitesse dans le mercure liquide que l'interface liquide/vapeur ($L_{vap} \sim L_{th}$).

En fait cette estimation est assez grossière car elle suppose que les atomes, une fois vaporisés, quittent instantanément la surface (avec une vitesse infinie) et que la pression au-dessus du liquide demeure égale à la pression de départ. En réalité, les atomes quittent la surface avec une vitesse faible, déterminée par une statistique maxwellienne (avec une énergie cinétique $\sim kT$), et s'accroissent donc à la surface, où ils contribuent à augmenter la pression et donc du même coup la température de vaporisation. Des modèles supposant l'équilibre thermique à chaque instant (modèles d'évaporation « douce ») peuvent être trouvés par exemple dans [79]. Ils sont en général couplés à des équations de dynamique de gaz pour calculer l'écart de température.

Conclusion et estimation du nombre d'atomes de mercure éjectés par impulsion

Pour résumer, nous aimerions savoir ce que nous pouvons déduire de nos calculs et estimer la quantité de matière éjectée par impulsion. Nous avons défini trois longueurs caractéristiques qui sont :

1. La longueur d'absorption L_{abs} qui correspond à l'épaisseur le long de laquelle le rayonnement est absorbé : $L_{abs} \sim 15 \text{ nm}$.
2. La longueur de diffusion thermique L_{th} qui représente la longueur sur laquelle le front thermique se propage et qui définit la zone chauffée par l'impulsion laser $L_{th} \sim 130 \text{ nm}$.
3. La longueur de vaporisation L_{vap} qui est l'épaisseur de mercure liquide vaporisée si nous supposons une vaporisation isotherme $L_{vap} \sim 140 \text{ nm}$.

Sur ces trois longueurs seule la dernière dépend (linéairement) de l'énergie du laser incident. Le fait que L_{vap} soit du même ordre de grandeur que L_{th} (et même $L_{vap} > L_{th}$ pour des intensités laser plus grandes) indique que la phase liquide disparaît rapidement (ou sur une échelle de temps comparable) par rapport au temps de propagation de la chaleur dans le mercure liquide. La chaleur n'a pas le temps de se propager dans le mercure liquide que celui-ci est déjà vaporisé. Ainsi les pertes éventuelles par conduction de la chaleur sont minimales et pour des intensités laser élevées ($I > 10^{11}$ W/m²), la longueur de diffusion thermique ne joue pas un rôle clé dans la physique de ce processus d'ablation.

Nous voyons aussi que dès que nous négligeons l'absorption de l'énergie incidente par la plume elle-même, nous ne devrions pas nous attendre à obtenir des températures élevées à la surface du mercure liquide, tout au plus quelques centaines de degrés, et dans tous les cas bien inférieures à la température critique T_C . Nous devons considérer qu'une fois que les atomes s'échappent du liquide pour alimenter la phase vapeur, la pression au-dessus du bain liquide augmente rapidement, laquelle en retour augmente la température de vaporisation (selon la courbe d'équilibre entre phases vapeur et liquide figure (4.3)). Nous verrons que nos expériences révèlent que le plasma émet un rayonnement brillant similaire à celui d'un corps noir pendant les premières ns suivant l'impulsion laser (paragraphe (4.4.1)). En général, les températures de la plume déduites de la loi de déplacement de Wien pour le corps noir (premières ns) ou des diagrammes de Boltzmann pour les raies atomiques (à des délais plus grands) donnent des températures élevées (entre 10^3 et 10^4 K) qui ne peuvent pas être comprises à partir de raisonnements de thermodynamique simples sans considérer une forte absorption de la plume en formation durant l'impulsion laser [42].

Par conséquent si nous tenons compte de la fraction de l'énergie incidente servant à chauffer la plume en phase vapeur (en plus de celle servant au chauffage du mercure liquide), l'énergie disponible pour vaporiser le liquide sera bien inférieure à $(1 - R)E$, tandis que le système liquide + vapeur absorbera probablement plus que $(1 - R)E$.

Nous pouvons imaginer une situation limite dans laquelle une fine couche d'atomes en phase liquide (disons sur une épaisseur L_{abs}) est instantanément vaporisée puis chauffée à de très hautes températures par le laser incident. Cette couche d'atomes localisée juste au-dessus du bain liquide va à son tour chauffer le liquide restant et ainsi produire plus d'atomes dans la phase vapeur. La véritable épaisseur de vaporisation sera donc probablement supérieure à la longueur d'absorption L_{abs} et toujours inférieure à l'épaisseur de vaporisation isotherme L_{vap} . Il est difficile d'être plus précis sans entrer plus dans les détails d'un modèle fin d'ablation, ce qui n'est pas le sujet ici.

La description précise de l'interaction laser/mercure liquide demande la connaissance de nombreux paramètres tels que la composition exacte du plasma, les coefficients d'absorption etc. et de puissants calculs numériques ce qui n'est pas l'objectif ici. Cependant, nous avons réussi à encadrer l'épaisseur vaporisée entre deux valeurs, la longueur d'absorption L_{abs} (profondeur de pénétration du rayonnement) et la longueur de vaporisation isotherme L_{vap} : $L_{abs} < L \ll L_{vap}$. Nous pouvons ainsi obtenir une estimation du nombre d'atomes vaporisés par impulsion N en écrivant :

$$N = \frac{\rho SL}{m_{Hg}} \quad \text{et} \quad \frac{\rho SL_{abs}}{m_{Hg}} < N \ll \frac{(1-R)E}{m_{Hg}\Delta H_{vap}} \quad (4.13)$$

où m_{Hg} est la masse d'un atome de mercure et vaut 3.33×10^{-25} kg. Avec nos paramètres, nous obtenons :

$$\boxed{6.2 \times 10^{14} < N \ll 5.6 \times 10^{15}}$$

Nous garderons donc en tête l'ordre de grandeur de 10^{15} atomes vaporisés par impulsion. Ce paramètre est difficilement mesurable dans notre cas (pour un solide il suffirait de mesurer le volume de l'impact créé). Ce calcul nous permet aussi de savoir ce que serait le seuil d'ablation, c'est-à-dire l'énergie qui rendrait les deux termes de l'encadrement de N égaux ou en d'autres termes l'énergie nécessaire pour vaporiser la couche d'absorption à température constante :

$$\boxed{E_{seuil} = \frac{\rho SL_{abs}\Delta H_{vap}}{1-R}} \quad (4.14)$$

A partir des valeurs du tableau (4.1), nous obtenons $E_{seuil} = 0.15$ mJ ce qui est bien du même ordre de grandeur que le seuil de 0.3 mJ mesuré au chapitre précédent pour une surface $S = 1 \text{ mm}^2$ (paragraphe (3.6.4)).

Nous allons à présent passer à la description du montage expérimental nous ayant permis de mettre en place des expériences de spectroscopie et d'imagerie résolues en temps.

4.3 Montage expérimental

Une vue d'ensemble du montage expérimental permettant d'obtenir des spectres et des images résolus en temps de la luminescence propre de la plume et de la fluorescence induite par laser (LIF) est représentée sur la figure (4.4).

La plume d'ablation de mercure est imagée à l'aide d'un objectif d'appareil photo (Seagull-610, 1 :1.8, $f' = 50$ mm) bien corrigé des aberrations que nous avons utilisé à pleine ouverture. Les caméras que nous utilisons couvrent par défaut le domaine spectral allant de 180 à 850 nm mais l'objectif limite la bande spectrale à environ 300-850 nm.

Pour les expériences d'imagerie, nous avons utilisé une caméra Andor iStar DH734 qui bénéficie d'une matrice CCD (1 024 par 1 024 pixels de $13 \mu\text{m}$ par $13 \mu\text{m}$ chacun)¹. La plume est imagée sur le plan de la matrice CCD de la caméra. L'étalonnage du système d'imagerie a été réalisé en faisant l'image d'une mire graduée de $100 \mu\text{m}$ de pas placée à l'intérieur de la cuve à mercure, au même endroit que la plume. Nous en avons déduit un grandissement d'environ 4.5.

1. Nous sommes extrêmement reconnaissants envers Andor pour le prêt de cette caméra ainsi que pour toute leur aide. Nous remercions particulièrement Séverine Dubroecq pour sa collaboration.

Une deuxième caméra Andor iStar DH720 (256 par 1 024 pixels de $26 \mu\text{m}$ par $26 \mu\text{m}$ chacun), couplée à un monochromateur (Jobin Yvon SPEX 270M, focale du miroir $f' = 27 \text{ cm}$, fente d'entrée de $100 \mu\text{m}$, deux réseaux de 150 et 1 200 traits/mm), a été utilisée pour réaliser des expériences de spectroscopie. La lumière est récupérée par un ensemble de fibres, de diamètre de cœur d'environ 1.5 mm , transparente dans le domaine visible et UV. Cet ensemble de fibres qui forme une section circulaire en entrée et linéaire en sortie définit la fente d'entrée du monochromateur. Ainsi, dans cette configuration la caméra est utilisée comme un capteur d'image linéaire. Le signal est intégré sur les 256 pixels pour une longueur d'onde (les pixels de chaque colonne sont combinés pour donner une seule valeur).

Etant donné que nous cherchons à comprendre les différents phénomènes qui se passent dans la plume d'ablation lors de la génération de rayonnement VUV, nous portons plus particulièrement notre intérêt sur le volume d'interaction non linéaire (c'est-à-dire la zone de la plume dans laquelle passent les faisceaux visible et UV générant par la suite le rayonnement VUV). C'est pourquoi, une fente horizontale de $350 \mu\text{m}$ dans le plan de l'image de la plume permet, pour certaines expériences, de ne sélectionner qu'une zone bien définie de la plume. Cela correspond à une coupe transversale d'environ $80 \mu\text{m}$ dans le plan de la plume compte tenu du grandissement. Afin de placer la fente à l'endroit désiré, nous avons utilisé la diffusion du faisceau visible par le mercure et maximisé ce signal.

Des spectres non résolus en temps correspondant à différentes hauteurs de la plume ont été enregistrés à l'aide d'une fibre de $100 \mu\text{m}$ de rayon de cœur reliée à un spectromètre calibré USB 2000+ (Ocean Optics, 2 048 pixels de 4.4 par $4.4 \mu\text{m}$, 600 traits/mm, domaine spectral allant de 300 nm à $1 \mu\text{m}$). Ces spectres permettent de localiser spatialement les différentes espèces dans la plume.

4.3.1 Fonctionnement de la caméra rapide

Les caméras sont composées entre autres d'un intensificateur d'image, d'un générateur de délai digital et d'un pré-amplificateur. Elles contiennent également un refroidisseur thermoélectrique qui permet, via un capteur de température, de refroidir les capteurs CCD jusqu'à des températures de $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ceci permet d'augmenter le rapport signal sur bruit.

L'intensificateur se compose d'un tube avec une fenêtre d'entrée sur laquelle est déposée une photocathode, d'une plaque de microcanaux et d'un écran phosphore de sortie (figure (4.5)). L'image d'entrée est projetée sur cette photocathode. Lorsqu'un photon de l'image frappe la photocathode, un électron est émis et est attiré vers la plaque microcanaux par un champ électrique. Le potentiel de la photocathode est alors négatif par rapport à celui de la face d'entrée de la plaque microcanaux. En basculant très rapidement le potentiel de la photocathode, l'intensificateur peut très rapidement être allumé ou éteint, permettant d'être utilisé comme un interrupteur très rapide avec des résolutions de l'ordre de la ns. Toutefois, nous avons vu qu'à cause de giges temporelles introduites par le laser Nd :Yag et du générateur de délai que nous utilisons, nous avons été limités à des résolutions de l'ordre de 5 ns (voir le paragraphe (3.5.3) du chapitre précédent).

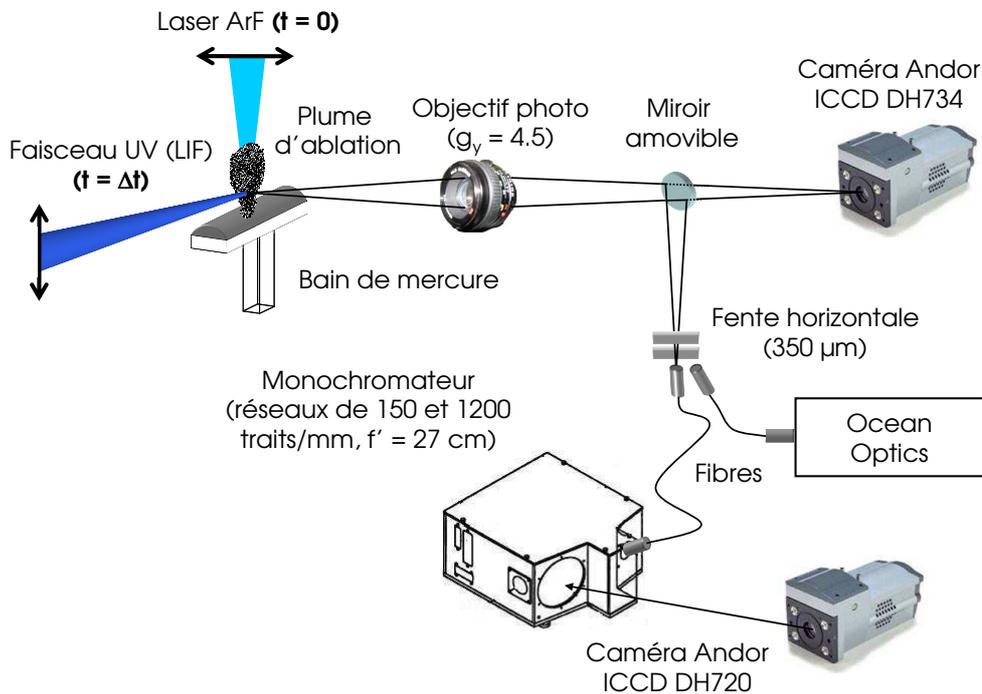


Figure 4.4 — Schéma du montage expérimental de l'imagerie et de la spectroscopie résolues en temps de la luminescence propre de la plume. Pour les expériences de fluorescence induite par laser le faisceau UV est envoyé dans la plume à $t = \Delta t$. Le miroir amovible est ici « fictif » et n'est là que pour représenter sur un même schéma les trois techniques.

La plaque microcanaux est un disque fin d'1 mm d'épaisseur contenant plusieurs alvéoles de $10 \mu\text{m}$. La plaque étant traversée par un fort potentiel (centaines de volts), le photoélectron est multiplié en cascade dans la plaque produisant des électrons secondaires et un nuage d'électrons sort de la plaque (figure (4.6)). L'amplification résultante peut atteindre un facteur 10^4 . Le nuage d'électrons est finalement accéléré à travers un autre potentiel de plusieurs milliers de volts et frappe le phosphore déposé à la surface d'un ensemble de fibres qui a pour but de convertir les électrons incidents en lumière visible qui peut être détectée par les CCDs. Le fort potentiel ajoute de l'énergie au nuage d'électrons et assure qu'il ne s'étale pas mais qu'il se déplace bien vers le phosphore.

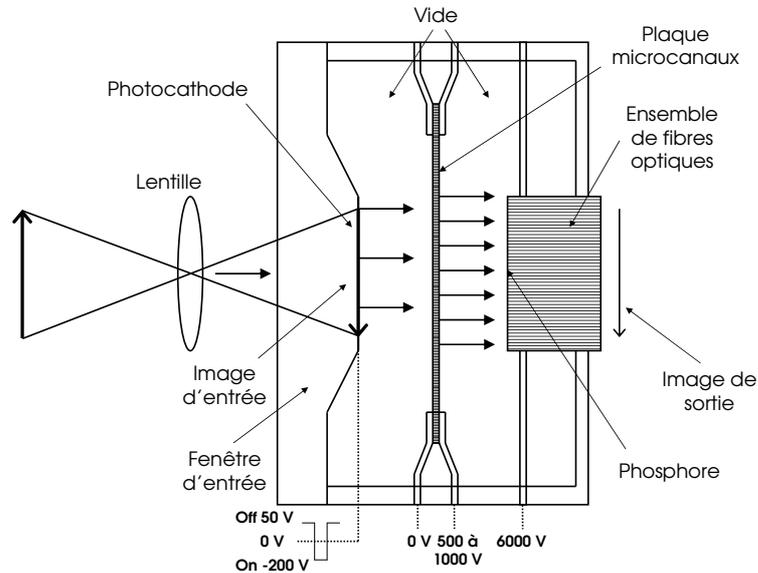


Figure 4.5 – Schéma détaillé de l'intensificateur d'image de la caméra.

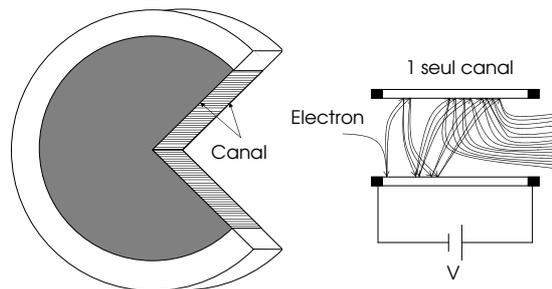


Figure 4.6 – Plaque microcanaux et principe d'amplification dans un seul canal.

4.3.2 Le monochromateur Jobin Yvon SPEX 270M

Ce monochromateur possède deux réseaux de 150 et 1 200 traits/mm. Les miroirs (de focalisation et de collimation) ont une focale de 27 cm. Comme nous cherchons à nous intéresser à l'ensemble du spectre donné par la plume d'ablation de mercure nous avons principalement travaillé avec le réseau de 150 traits/mm. Nous avons choisi une largeur de fente d'entrée de $100 \mu\text{m}$ qui n'apporte pas de perte de résolution par rapport à la résolution du réseau. Dans le cas où on veut pouvoir séparer deux raies du mercure proche de quelques nm, il est important de connaître la résolution du réseau que nous utilisons.

Nous avons calibré le réseau de 150 traits/mm à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure. Sur les raies Hg I à 365.01 nm, 435.83 nm et 546.07 nm, nous avons mesuré une largeur à mi-hauteur de 4.5 nm. La finesse de ces raies étant connue et inférieure au nm, nous obtenons une résolution $\Delta\lambda_{exp} = 4.5 \text{ nm}$.

4.4 Spectroscopie de la plume de mercure

Nous cherchons ici à identifier les différentes espèces de mercure présentes dans la plume (excitées, ionisées) en fonction du temps et de l'espace. Ainsi nous pourrions connaître à la fois la composition de la plume de mercure à différents moments et pour différentes hauteurs. Nous nous sommes limités dans un premier temps à la zone de la plume correspondant au volume d'interaction non linéaire. Les spectres résolus temporellement qui suivent ne correspondent donc pas à la totalité de la plume mais uniquement à une fenêtre d'observation de $80\ \mu\text{m}$ de haut (figure (4.7)). On rappelle que l'on peut faire varier la surface d'irradiation sur le mercure (à énergie constante) en changeant le paramètre de défocalisation Δf . Ce paramètre représente la distance entre la surface du mercure et le foyer de la lentille permettant de focaliser le laser ArF sur le mercure. Dans tout ce qui suit, l'énergie du laser ArF est de l'ordre de 1 mJ et l'impulsion est envoyée à $t = 0$. Nous nous sommes restreints à deux valeurs seulement de Δf (0 et 15 mm) pour illustrer les différences de composition et de géométrie de la plume avec la densité d'énergie. La surface obtenue pour $\Delta f = 0$ vaut $0.1\ \text{mm}^2$ et correspond à une densité d'énergie de $1\ \text{J}/\text{cm}^2$. La surface obtenue pour $\Delta f = 15\ \text{mm}$ vaut $1\ \text{mm}^2$ et correspond à une densité d'énergie de $0.1\ \text{J}/\text{cm}^2$. La synchronisation de la caméra avec l'impulsion du laser est limitée à une gigue temporelle de 5 ns.

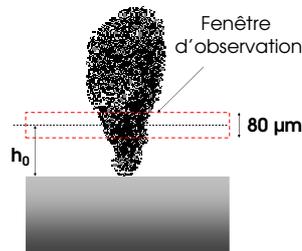


Figure 4.7 – Fenêtre d'observation pour les spectres résolus en temps.

4.4.1 Spectres résolus en temps

Les spectres résolus en temps (figures (4.8) à (4.13)) que nous avons obtenus peuvent être décomposés en trois étapes :

1. Il existe aux premiers instants un fond continu pendant quelques ns (figures (4.9) et (4.11)). Au tout début, pendant la phase d'ionisation, la plume est très dense et chaude. Du fait de nombreuses collisions on observe une émission continue très importante (rayonnement de freinage) qui peut masquer l'émission des raies spectrales. On peut remarquer (figure (4.11)) que pour $\Delta f = 15\ \text{mm}$, on commence déjà à observer des raies qui se superposent au fond continu pour $t = 5\ \text{ns}$ alors que pour $\Delta f = 0$ (figure (4.9)), le spectre de la plume ne présente pas encore de raies.

2. Après la phase d'ionisation, la plume s'étend et les électrons sont refroidis rapidement par collisions. L'intensité de l'émission continue diminue et les raies spectrales peuvent être observées (figures (4.10) et (4.12)). C'est uniquement dans la phase de recombinaison que l'on peut faire des mesures quantitatives. L'intensité des raies en fonction du temps suit une évolution de décroissance exponentielle. Les spectres de la plume ne présentent plus aucune raie après 200 à 400 ns.
3. Du fait de l'absorption à deux photons UV ($6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$) suivie d'un certain nombre de transfert par collision vers d'autres niveaux [43], les raies réapparaissent au moment de l'interaction non linéaire (figure (4.13)). Elles correspondent à un signal de fluorescence induite par laser dû à l'arrivée du faisceau UV dans la plume pour un délai optimal de $0.7\ \mu\text{s}$ dans le vide².

2. Ce signal de LIF sera détaillé plus loin, notons seulement qu'il dépeuple le niveau $7s\ ^1S_0$ et est en compétition avec la génération de VUV.

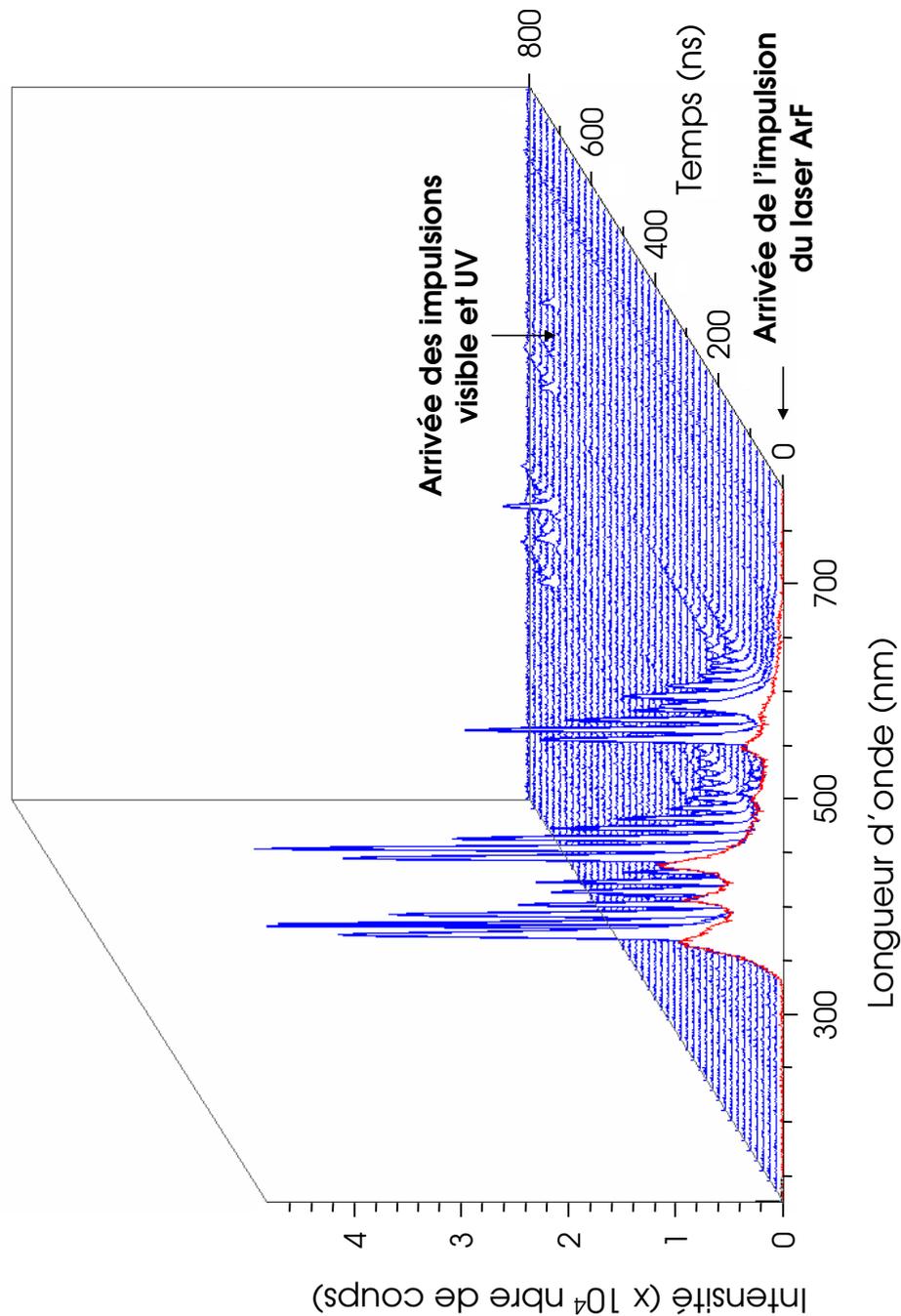


Figure 4.8 — Série de spectres de la plume de $t = 0$ (impulsion du laser ArF) à 800 ns avec un temps d'intégration de 20 ns. A $t = 0$, on observe une émission continue pendant 20 ns (premier spectre de la figure). A $t > 0$ le fond continu diminue et les raies spectrales apparaissent. Au moment de l'interaction non linéaire (lorsque les impulsions visible et UV arrivent) les raies réapparaissent (ici le délai temporel entre l'impulsion du laser ArF et les impulsions des faisceaux visible et UV est le délai optimal et vaut $0.7\mu\text{s}$).

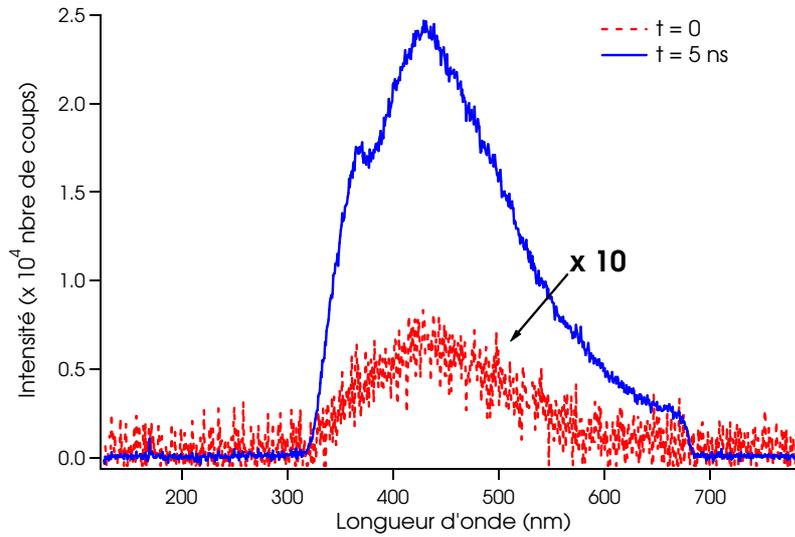


Figure 4.9 – 1^{re} étape : fond continu de la plume pour $\Delta f = 0$ intégré entre $t = 0$ et $t = 5$ ns (intensité $\times 10$) et intégré entre $t = 5$ ns et $t = 10$ ns.

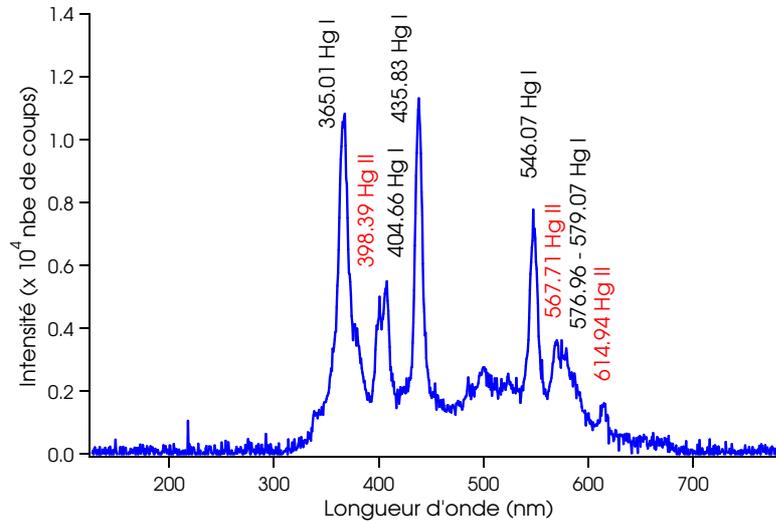


Figure 4.10 – 2^e étape : identification des raies de la plume pour $\Delta f = 0$. Le spectre est intégré entre $t = 30$ ns et $t = 35$ ns. On observe encore un fond continu important et des raies Hg I (neutres) et Hg II (ions Hg^+).

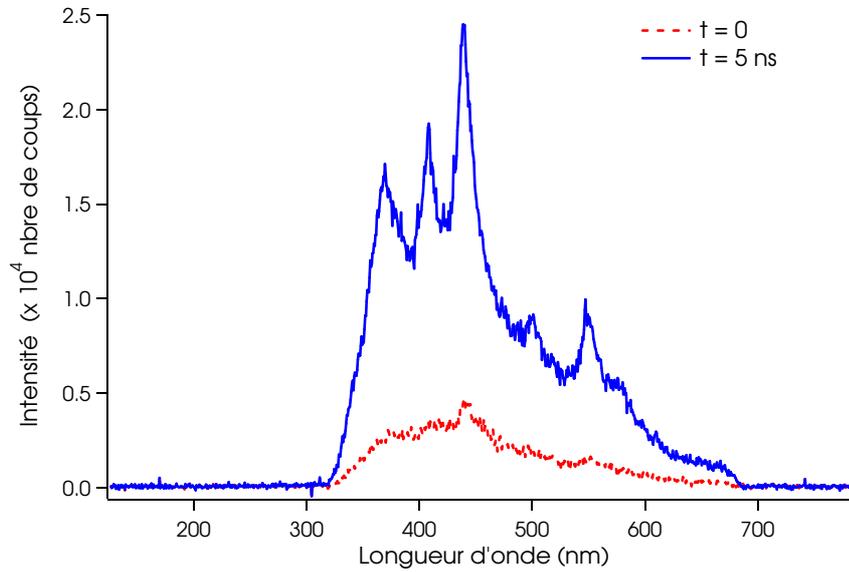


Figure 4.11 — 1^{re} étape : fond continu de la plume pour $\Delta f = 15$ mm intégré entre $t = 0$ et $t = 5$ ns.

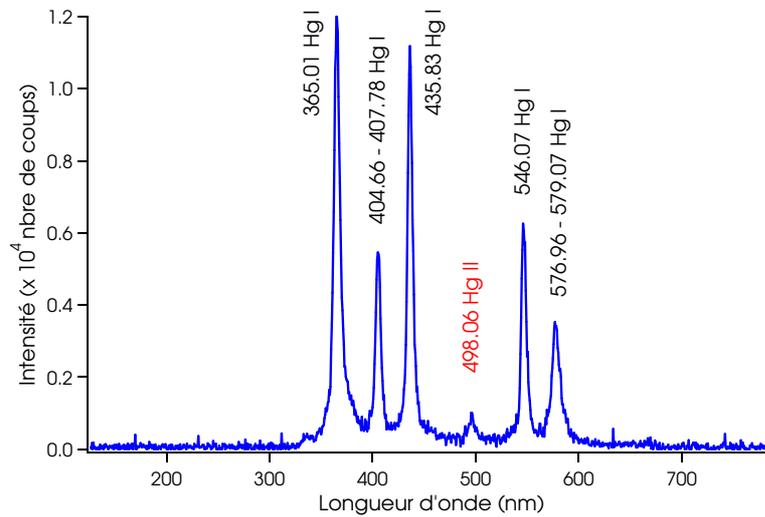


Figure 4.12 — 2^e étape : identification des raies de la plume pour $\Delta f = 15$ mm. Le spectre est intégré entre $t = 30$ ns et $t = 35$ ns. Le fond continu a disparu et on observe principalement que des raies Hg I (neutres).

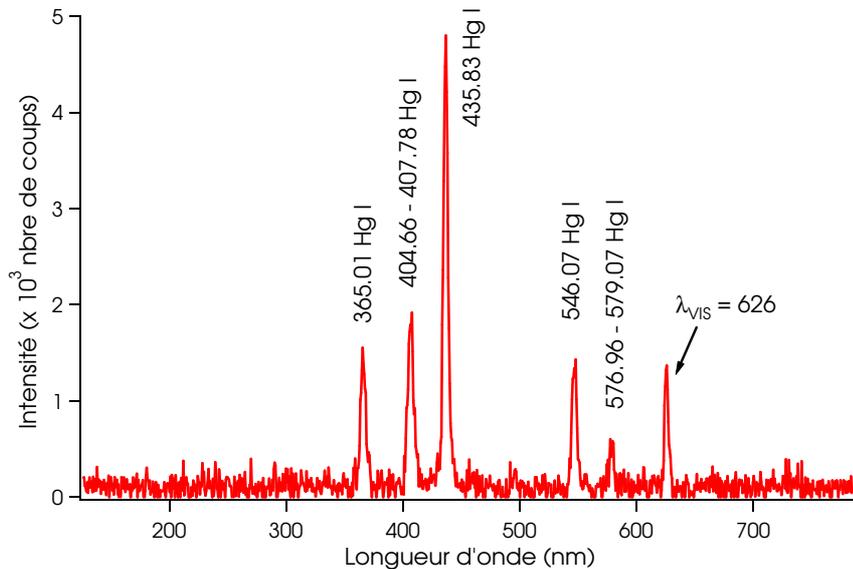


Figure 4.13 — 3^e étape : réapparition des raies Hg I pour $\Delta f = 15$ mm au moment de l'arrivée des faisceaux visible et UV dans la plume (LIF). Le spectre est intégré entre $t = 700$ ns et $t = 720$ ns où $t = 700$ ns correspond à l'arrivée des faisceaux visible et UV dans la plume. On observe principalement que des raies Hg I (neutres) et un pic à 626 nm correspondant à la diffusion du faisceau visible par la plume.

Lorsque l'intensité du fond continu a totalement disparu (après environ 30 à 40 ns selon la densité d'énergie du laser ArF), les spectres présentent des raies du mercure (les transitions sont données figure (4.14)). D'après les bases de données du NIST, nous observons essentiellement les raies Hg I des atomes neutres et Hg II des ions Hg^+ (figure (4.10) pour $\Delta f = 0$ et figure (4.12) pour $\Delta f = 15$ mm) dont les longueurs d'onde dans l'air sont les suivantes :

- Hg I : 365.01 nm, 404.66 ou 407.78 nm, 435.83 nm, 546.07 nm, 576.96 ou 579.07 nm
- Hg II : 398.39 nm, 521.64 nm, 567.71 nm, 614.94 nm

Avec le réseau de 150 traits/mm que nous avons utilisé, les raies Hg I à 404.66 et 407.78 nm ainsi que les raies Hg I à 576.96 et 579.07 nm ne sont pas dissociables. Nous avons remarqué que les raies associées aux ions Hg^+ disparaissent plus vite que les raies associées aux atomes neutres Hg. Ces dernières ont totalement disparu du spectre au bout de quelques centaines de ns. On ne détecte plus aucun signal correspondant aux raies du mercure observées après 400 ns. **On peut donc dire qu'il n'y a plus d'espèce excitée au moment de l'interaction non linéaire** (pour un délai optimal $\Delta t = 0.7 \mu\text{s}$ dans le vide). Nous avons également remarqué qu'au moment de l'arrivée du faisceau UV dans la plume, des raies Hg I réapparaissent, uniquement pour $\Delta f =$

15 mm. Il semble donc que la densité d'atome de mercure à l'état fondamental soit plus importante pour $\Delta f = 15$ mm que pour $\Delta f = 0$.

Nous avons également enregistré des spectres de la plume avec 0.5 et 1 bar d'argon pour $\Delta f = 0$ et 15 mm. Comme dans le vide, les mêmes raies Hg I et Hg II sont présentes mais elles persistent plus longtemps (on voit encore ces raies plusieurs centaines de ns après le début de l'ablation du mercure par le laser ArF).

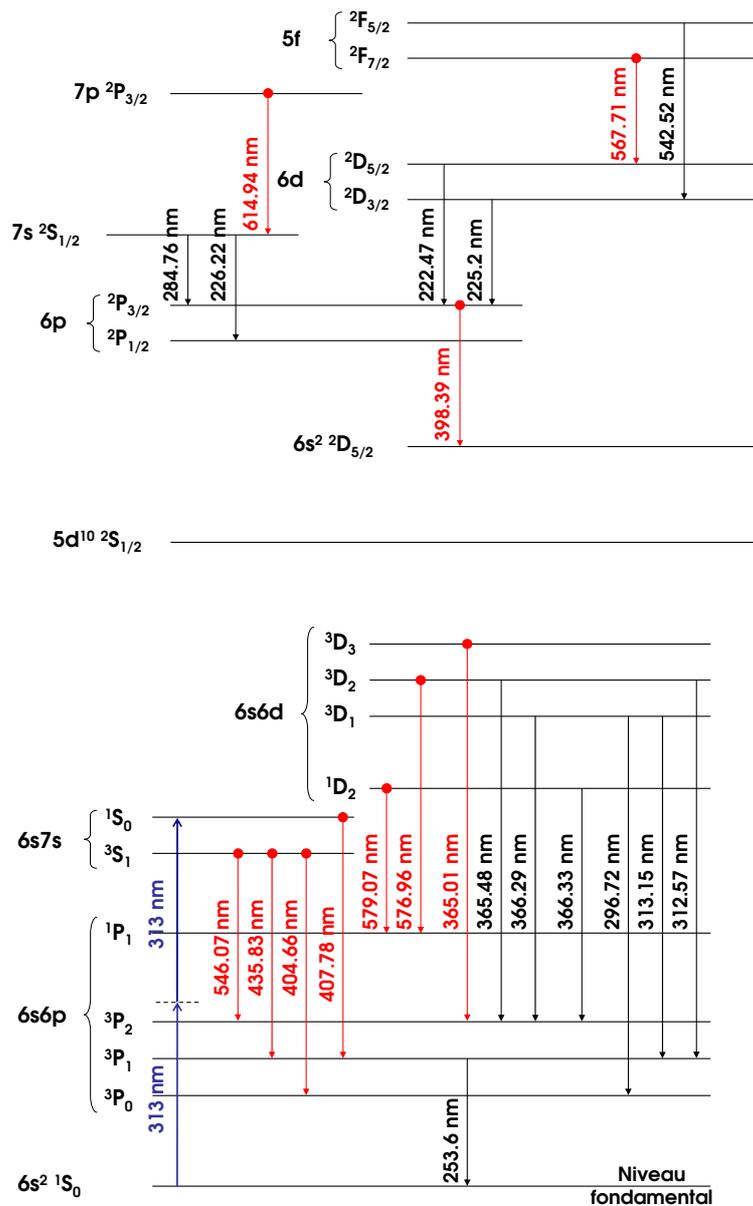


Figure 4.14 — Diagramme simplifié des niveaux d'énergie du mercure neutre (bas) et du mercure ionisé (haut). Le diagramme n'est pas à l'échelle et illustre uniquement les transitions observées (marquées par un point pour le niveau d'émission).

4.4.2 Mesures des spectres d'émission en fonction de la hauteur dans la plume

Dans cette expérience, la plume est imagée grâce à un doublet achromatique sur la face d'entrée d'une fibre de $100\ \mu\text{m}$ de rayon de cœur reliée à un spectromètre (USB 2000+, Ocean Optics). On obtient ainsi une résolution spatiale dans la hauteur de la plume égale au diamètre du waist du faisceau fondamental à $626\ \text{nm}$, c'est-à-dire $120\ \mu\text{m}$. L'énergie du laser ArF est de $0.35\ \text{mJ}$. La hauteur h_0 correspond à une situation où les faisceaux visible et UV « rasant » la surface du mercure (position de départ). Cette hauteur correspond donc à l'image du bas de la plume (zone très brillante). Les spectres associés à des hauteurs supérieures à h_0 montrent donc des images de la plume de plus en plus éloignées de la surface. En plus des raies que nous avons déjà identifiées sur les spectres résolus en temps, on observe d'autres raies Hg II des ions Hg^+ autour de $378\ \text{nm}$, autour de $497\ \text{nm}$, à $506.65\ \text{nm}$, à $520.48\ \text{nm}$, à $567.71\ \text{nm}$, à $587.13\ \text{nm}$, à $614.94\ \text{nm}$ et à $652.11\ \text{nm}$

Le pic autour de $378\ \text{nm}$ correspond bien à un ion Hg II mais il n'est pas possible de l'identifier avec certitude car deux raies de même intensité sont très proches.

D'après la figure (4.15), pour $\Delta f = 0$, la plupart des raies Hg II disparaissent à partir d'une hauteur de $h_0 + 0.5\ \text{mm}$. Les ions à l'état excité sont donc assez nombreux dans la plume jusqu'à une hauteur d'environ $0.5\ \text{mm}$.

Par contre, pour $\Delta f = 15\ \text{mm}$, on observe très peu d'ions excités même en surface (figure (4.16)). En effet dès une hauteur $h_0 + 0.2\ \text{mm}$ on n'observe plus de raie Hg II. Il n'y a donc pratiquement pas d'ion à l'état excité dans la plume pour $\Delta f = 15\ \text{mm}$.

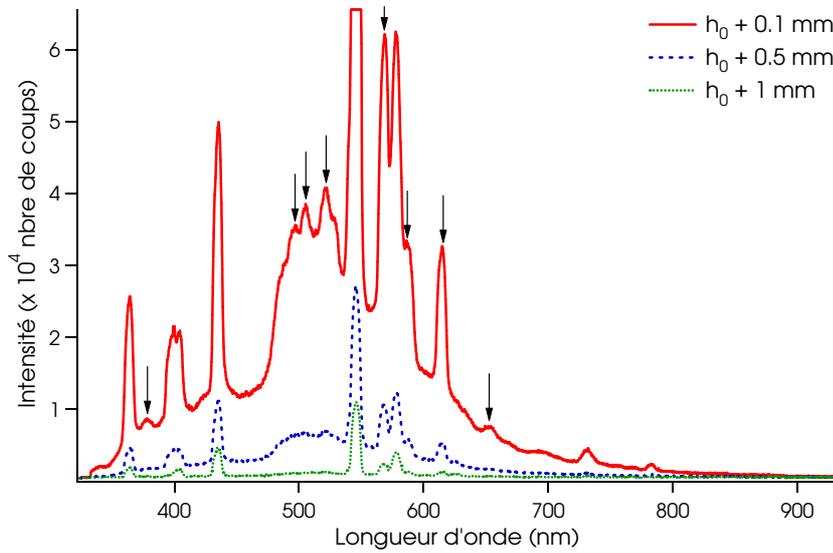


Figure 4.15 — Spectres de la plume pour $\Delta f = 0$ et pour différentes hauteurs dans la plume. Les raies Hg II sont pointées par une flèche sur les spectres.

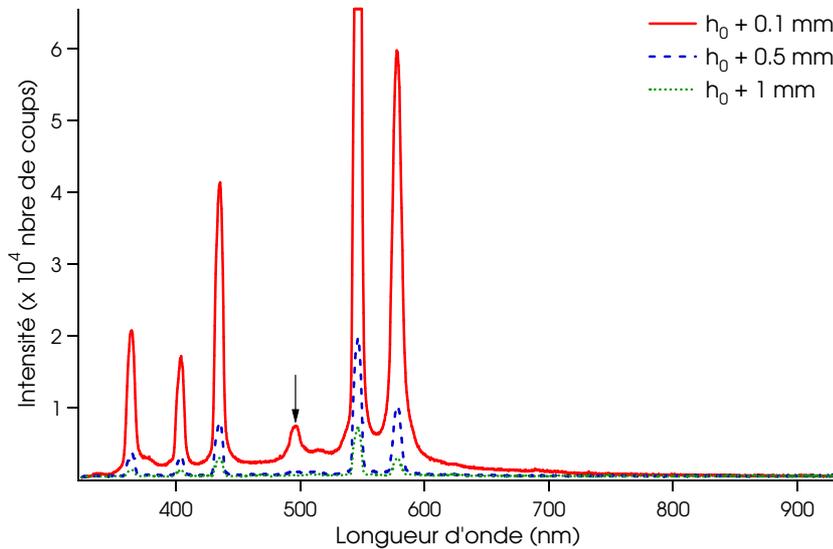


Figure 4.16 — Spectres de la plume pour $\Delta f = 15$ mm et pour différentes hauteurs dans la plume. Les raies Hg II sont pointées par une flèche sur les spectres.

4.4.3 Peut-on estimer simplement la température de la plume ?

A partir des données facilement accessibles expérimentalement, on peut se demander s'il est possible d'estimer la température de la plume afin de nous renseigner sur les processus d'excitation mis en jeu dans le plasma.

Plusieurs méthodes expérimentales basées sur des spectres sont possibles pour déterminer la température de la plume, parmi celles-ci citons les deux plus courantes :

Par comparaison avec le spectre d'émissivité du corps noir :

Aux premiers instants du plasma, une émission continue très importante (Bremsstrahlung) masque l'émission des raies spectrales. Il est alors possible de déterminer sa température par comparaison du spectre avec l'émissivité spectrale du corps noir donnée par la loi de Planck. Par définition cette technique ne permet d'atteindre que la température de la surface « extérieure » de la plume aux tous premiers instants (premières ns) de sa vie. Elle est très imprécise car la température variant beaucoup aux premiers instants, il est difficile de savoir « à quel moment » est faite cette mesure. Par ailleurs si la lumière est principalement émise dans l'UV ($T > 7\,000$ K pour $\lambda < 400$ nm) elle est difficilement transmise à travers les optiques. A titre indicatif, nous donnons le spectre continu obtenu entre 0 et 10 ns (figure (4.17)). Etant donné toutes ces restrictions, ce spectre ne permet pas de remonter à une température.

Par la méthode des « diagrammes de Boltzmann » :

Cette méthode donne accès à la température à tout instant de la plume à condition que l'équilibre thermodynamique local (ETL) soit atteint, à chaque instant, dans la plume [80, 81, 82, 70]. Dans cette condition, la population des états excités suit la distribution de Boltzmann. La mesure de l'intensité spectrale de plusieurs transitions permet de remonter à la température d'excitation si les niveaux d'émission de ces transitions sont suffisamment différents. On suppose également que le plasma est optiquement fin ce qui signifie que l'auto-absorption par le plasma ne réduit pas de manière significative l'intensité des raies. L'intensité relative I_{mn} de la population des états excités est donnée par :

$$\ln \left(\frac{\lambda_{mn} I_{mn}}{g_m A_{mn}} \right) = \ln \left(\frac{N(T)}{U(T)} \right) - \frac{E_m}{kT_{exc}} \quad (4.15)$$

où λ_{mn} , A_{mn} et g_m sont respectivement la longueur d'onde, la probabilité et le poids statistique du niveau d'énergie E_m de départ de la transition $m \rightarrow n$. T_{exc} est la température d'excitation, k la constante de Boltzmann, $U(T)$ est la fonction de partition et $N(T)$ le nombre total d'atomes de mercure. En traçant $\ln(\lambda_{mn} I_{mn}/g_m A_{mn})$ en fonction de E_m , on doit obtenir une droite passant par tous les points (l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local est alors vérifiée) dont la pente vaut $-1/kT_{exc}$. Cette méthode marche bien à condition que les transitions possèdent des niveaux hauts avec des énergies bien différentes. Malheureusement, dans notre cas les transitions que l'on peut

identifier sur les spectres du mercure sont les suivantes :

- 365.01 nm ($6s6d\ ^3D_3 \rightarrow 6s6p\ ^3P_2$)
- 435.83 nm ($6s7s\ ^3S_1 \rightarrow 6s6p\ ^3P_1$)
- 546.07 nm ($6s7s\ ^3S_1 \rightarrow 6s6p\ ^3P_2$)

Les paramètres spectroscopiques associés à ces raies sont regroupés dans le tableau (4.2).

λ_{mn} (nm)	Transitions $m \rightarrow n$	g_m	$A \times 10^7$ (s^{-1})	E_m (cm^{-1})
365.01	$6s6d\ ^3D_3 \rightarrow 6s6p\ ^3P_2$	7	13.0	71 431.31
435.83	$6s7s\ ^3S_1 \rightarrow 6s6p\ ^3P_1$	3	5.57	62 350.45
546.07	$6s7s\ ^3S_1 \rightarrow 6s6p\ ^3P_2$	3	4.87	62 350.45

Tableau 4.2 – Paramètres spectroscopiques pour les raies du mercure neutre utilisées pour la méthode des « diagrammes de Boltzmann ».

A cause de la résolution du réseau utilisé, nous ne pouvons pas distinguer les raies à 404.66 et 407.78 nm ainsi que les raies à 576.96 et 579.07 nm, nous n'avons donc pas pu les utiliser pour la méthode. De plus, sur les trois transitions observées deux proviennent du même niveau ($6s7s\ ^3S_1$). Par conséquent cette méthode ne nous permettra pas d'obtenir une valeur de température précise mais uniquement un ordre de grandeur.

Dès que les spectres de mercure ne présentent plus de fond continu (après environ 40 ns), nous avons obtenu des températures (figure (4.18)) de 8 400 K pour $\Delta f = 0$ (densité d'énergie de 0.75 J/cm²) et de 8 200 K pour $\Delta f = 15$ mm (densité d'énergie de 0.1 J/cm²). Nous avons remarqué que la température de la plume diminue plus vite pour $\Delta f = 0$ que pour $\Delta f = 15$ mm. En effet, 100 ns après l'arrivée de l'impulsion du laser ArF, la température de la plume n'est plus que de 7 600 K (diminution de 800 K entre 40 et 100 ns) pour $\Delta f = 0$ alors qu'elle est encore de 8 000 K (diminution de 200 K entre 40 et 100 ns) pour $\Delta f = 15$ mm.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Shaikh *et al.* [80] qui ont mesuré, par la même méthode, une température proche de la surface (distance inférieure à 0.2 mm) de l'ordre de 11 000 K par ablation de grains de chlorure de mercure dans l'air à 355 nm avec une intensité de l'ordre de 5×10^{10} W/cm² (contre 10^7 à 10^8 W/cm² dans notre cas).

En conclusion, nous avons pu estimer la température de la plume à 8 500 K après 40 ns.

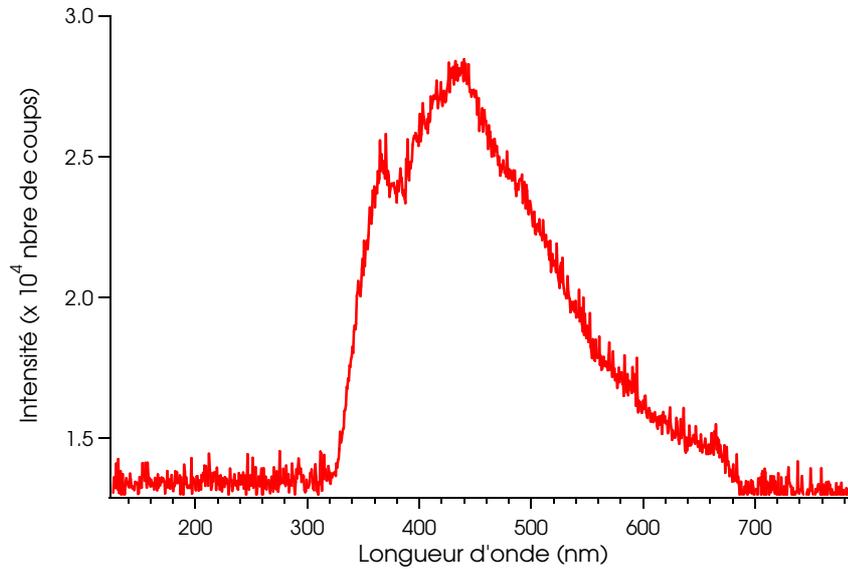


Figure 4.17 — Fond continu de la plume pour $\Delta f = 0$ intégré entre $t = 0$ et $t = 10$ ns. La densité d'énergie du laser ArF est de 0.75 J/cm^2 .

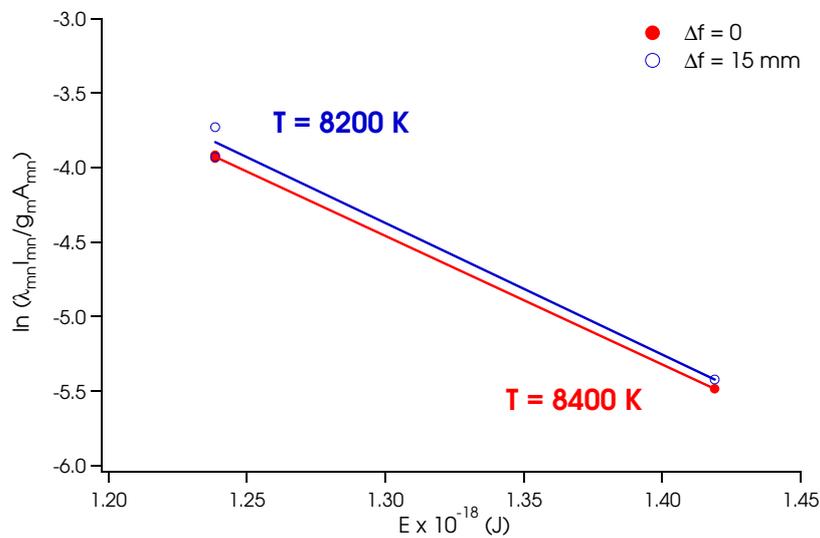


Figure 4.18 — Températures de la plume à partir des diagrammes de Boltzmann pour $\Delta f = 0$ et 15 mm correspondant respectivement à des densités d'énergie de 0.75 et 0.1 J/cm^2 . Des températures de 8400 et 8200 K ont respectivement été obtenues pour $\Delta f = 0$ et 15 mm . Les intensités des raies ont été prises lorsqu'il n'y a plus de fond continu (après 40 ns) à partir de spectres intégrés entre $t = 40 \text{ ns}$ et $t = 45 \text{ ns}$.

4.5 Imagerie de la plume résolue en temps

Notre but ici est d'estimer la vitesse de propagation de la plume à partir des images résolues en temps. Ce paramètre est important car il peut nous permettre de savoir si le délai au bout duquel le maximum d'énergie VUV est obtenu peut être relié à un temps de vol des espèces de la plume.

Comme précédemment, nous simplifions l'étude en ne considérant que deux valeurs de Δf pour lesquelles les phénomènes observés sont significativement différents. Nous allons observer l'allure générale d'expansion de la plume dans le vide et dans une pression de 0.5 et 1 bar d'argon.

Nous attirons l'attention du lecteur ou de la lectrice sur le point suivant : l'échelle d'intensité en fausses couleurs représentant l'image est rééchelonnée à chaque fois, c'est-à-dire que le pixel d'intensité maximale sera toujours représenté en blanc et le pixel d'intensité minimale sera toujours représenté en noir. Ainsi les intensités absolues des images ne peuvent pas être comparées entre elles. Notons également que la surface du mercure apparaît comme étant la ligne de séparation entre le reflet de la luminescence propre de la plume sur la surface métallique (zone de lumière située au bas de chaque image) et la luminescence propre de la plume.

Nous estimerons aussi la vitesse de la plume à partir de deux méthodes différentes :

1. En mesurant le profil d'intensité de la luminescence propre de la plume dans la direction d'expansion (direction perpendiculaire à la surface du mercure) pour plusieurs instants après l'arrivée de l'impulsion du laser ArF (un exemple est donné à la figure (4.19)). On a ainsi accès à la distribution de vitesse des espèces excitées : le maximum donne la vitesse la plus probable, le front avant donne la vitesse des espèces les plus rapides. Cette dernière méthode s'apparente à une technique de temps de vol (TOF). Nous définirons le front avant de la plume à 10 % du maximum d'intensité.
2. En mesurant le profil d'intensité de LIF par l'absorption de deux photons UV pour différentes hauteurs du faisceau UV dans la plume. On peut alors en déduire la vitesse des atomes à l'état fondamental.

Après la description de l'expansion de la plume dans l'argon, nous consacrerons une étude plus longue au LIF car, étant reliée à la population des espèces fondamentales, elle nous donne accès à la densité des atomes à l'état fondamental de la plume, les seuls qui permettent de générer du VUV.

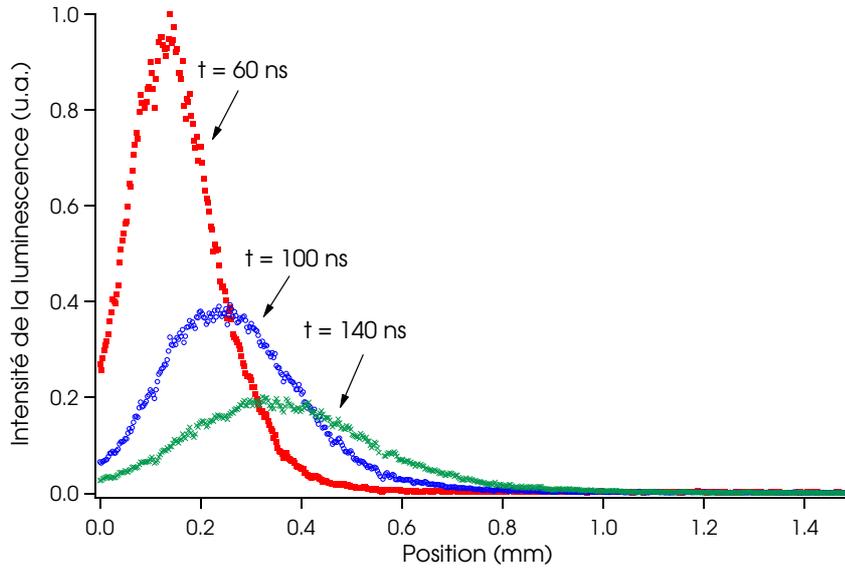


Figure 4.19 — Profils d'intensité de la luminescence propre de la plume en fonction de la position par rapport à la surface du mercure pour $\Delta f = 15$ mm à $t = 60$, 100 et 140 ns.

4.5.1 Expansion dans le vide

Pour les deux densités d'énergie d'irradiation considérées (figures (4.20), (4.21), (4.22)), l'allure générale de la plume observée est similaire à un nuage lumineux dont les dimensions croissent avec le temps [83, 51]. On observe que l'altitude h atteinte par le bord supérieur de la plume (front de l'onde) au même instant t décroît avec la densité d'énergie.

Pour la densité d'énergie de 0.1 J/cm^2 , la plume a une forme colonnaire et s'étale très peu en largeur. Ce phénomène peut être attribué au fait qu'au début de l'expansion, les gradients de densité et de pression dans la plume sont beaucoup plus élevés dans la direction normale que dans les directions parallèles à la surface. Cette différence résulte de ce que les dimensions du spot laser sont très grandes devant la dimension initiale de la plume à la fin de l'impulsion laser (qui est typiquement de l'ordre de 10 à $100 \mu\text{m}$ [70]). L'expansion dans les trois directions débute lorsque les gradients sont du même ordre de grandeur dans les trois directions.

Pour une densité d'énergie plus grande (0.8 J/cm^2 ici), la largeur de la plume augmente dès les premiers instants, ce qui indique que l'expansion dans les trois directions débute immédiatement. Ce résultat s'explique par le fait que pour atteindre une densité d'énergie plus grande, le faisceau laser est plus fortement focalisé diminuant ainsi la taille de la tache focale (on passe de 1 mm^2 à 0.1 mm^2). Dans ces conditions, les gradients dans les trois directions de l'espace sont du même ordre de grandeur conduisant ainsi à une expansion dans les trois directions sans direction privilégiée.

On observe une progression linéaire du front avant de la plume ainsi que du maximum de la luminescence propre avec le temps :

$$\boxed{h(t) = v_y t} \quad (4.16)$$

On peut donc en déduire la vitesse d'expansion en mesurant la pente v_y (figure (4.23)). En ce qui concerne le front avant de la plume, nous avons mesuré, pour des délais allant de 0 à 400 ns, des vitesses verticales de 4 100 m/s et 5 900 m/s pour des densités d'énergie respectivement de 0.1 J/cm² et 0.8 J/cm². On constate bien une augmentation de la vitesse du front avant de la plume avec la densité d'énergie. Pour des délais supérieurs à 400-500 ns, il n'est plus possible de définir une vitesse des espèces excitées à partir de la position du maximum de la luminescence propre de la plume à cause d'un rapport signal sur bruit trop faible. Ceci est lié au fait non seulement que les atomes sont plus diffus (il y en a moins par unité de volume à cause de l'expansion) mais aussi au fait qu'ils sont principalement portés dans leur état excité dans les premières ns de la vie de la plume (correspondant à la durée de l'impulsion).

Catherinot [84] mesure des vitesses du front d'expansion pour l'aluminium et dans le vide de 31 000 m/s pour une densité d'énergie de 7 J/cm² et de 60 000 m/s pour une densité d'énergie de 200 J/cm². Ces vitesses mesurées sont plus grandes que les nôtres car en général les métaux ordinaires ne sont pas liquides et il faut apporter une densité d'énergie plus grande pour vaporiser le matériau. Avec le mercure liquide, nous pouvons ainsi mettre en valeur des phénomènes d'expansion à faible vitesse en comparaison à ce qui est communément rapporté dans la littérature avec des cibles solides.

La vitesse estimée à partir de la position du maximum de la luminescence propre de la plume est plus petite pour $\Delta f = 0$ (0.8 J/cm²) correspondant à une plus petite taille de focalisation. En effet, nous avons mesuré, pour des délais allant de 0 à 400 ns, des vitesses de 2 300 m/s et 1 700 m/s pour des densités d'énergie respectivement de 0.1 J/cm² et 0.8 J/cm² (figure (4.24)). Ce résultat s'explique par la différence d'expansion de la plume qui est plus directive pour $\Delta f = 15$ mm (plume de forme colonnaire avec une expansion principalement verticale) que pour $\Delta f = 0$ (expansion dans les trois directions). Catherinot et Girault [84] ont mesuré des vitesses de centre de masse (calculé à partir du barycentre de l'intensité reçue par chaque pixel) plus faibles que celles du front d'expansion d'un facteur 2 à 2.5, ce que nous obtenons également. Ceci indique que la plume est constituée de particules se déplaçant à des vitesses différentes. Les particules les plus énergétiques se retrouvent en avance par rapport à l'essentiel de la matière éjectée se déplaçant à vitesse plus faible.

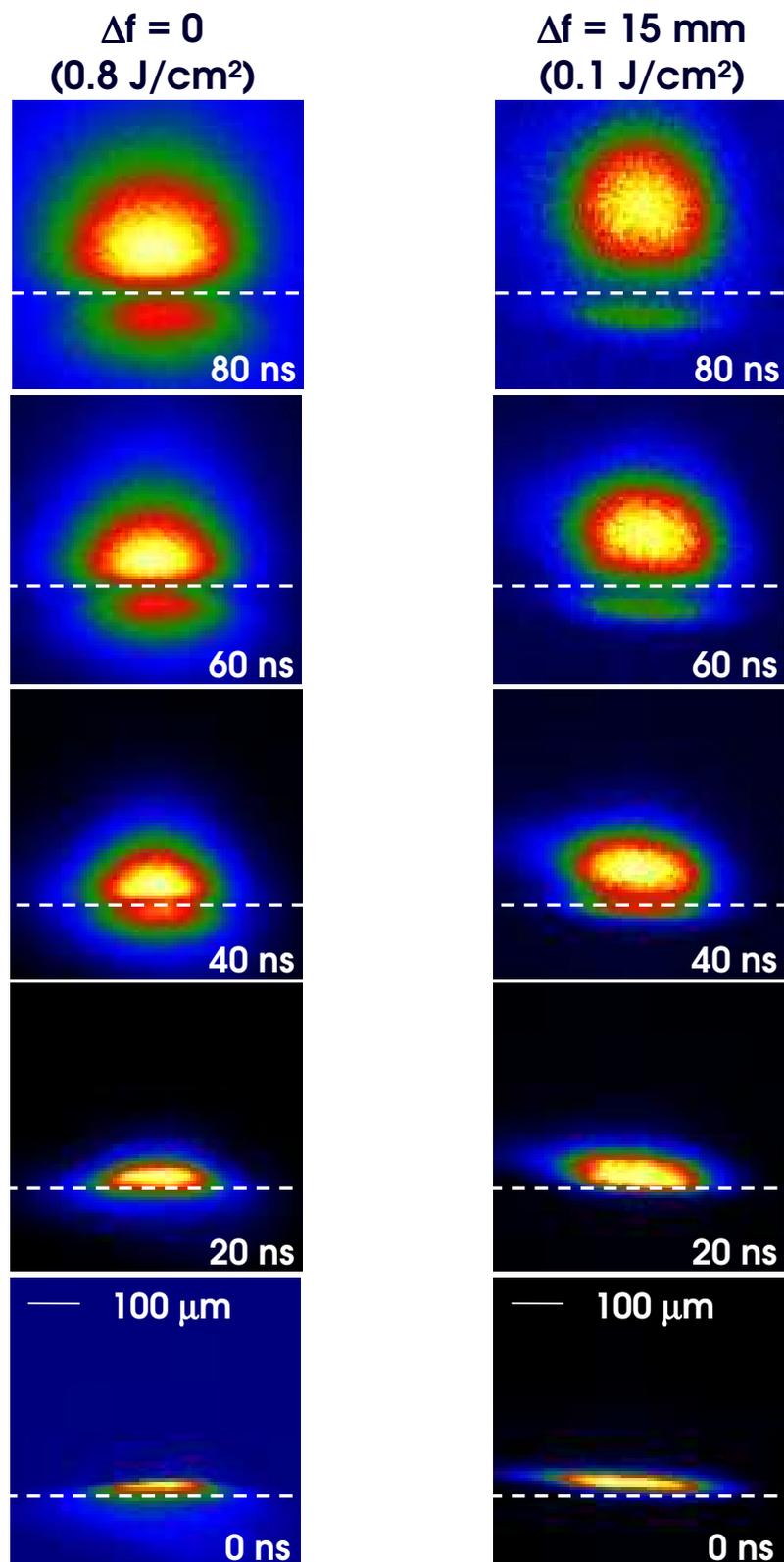


Figure 4.20 — Expansion de la plume dans le vide de $t = 0$ (arrivée de l'impulsion du laser ArF) à $t = 80 \text{ ns}$ pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15 \text{ mm}$. Chaque image est normalisée et est intégrée sur 20 ns. La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

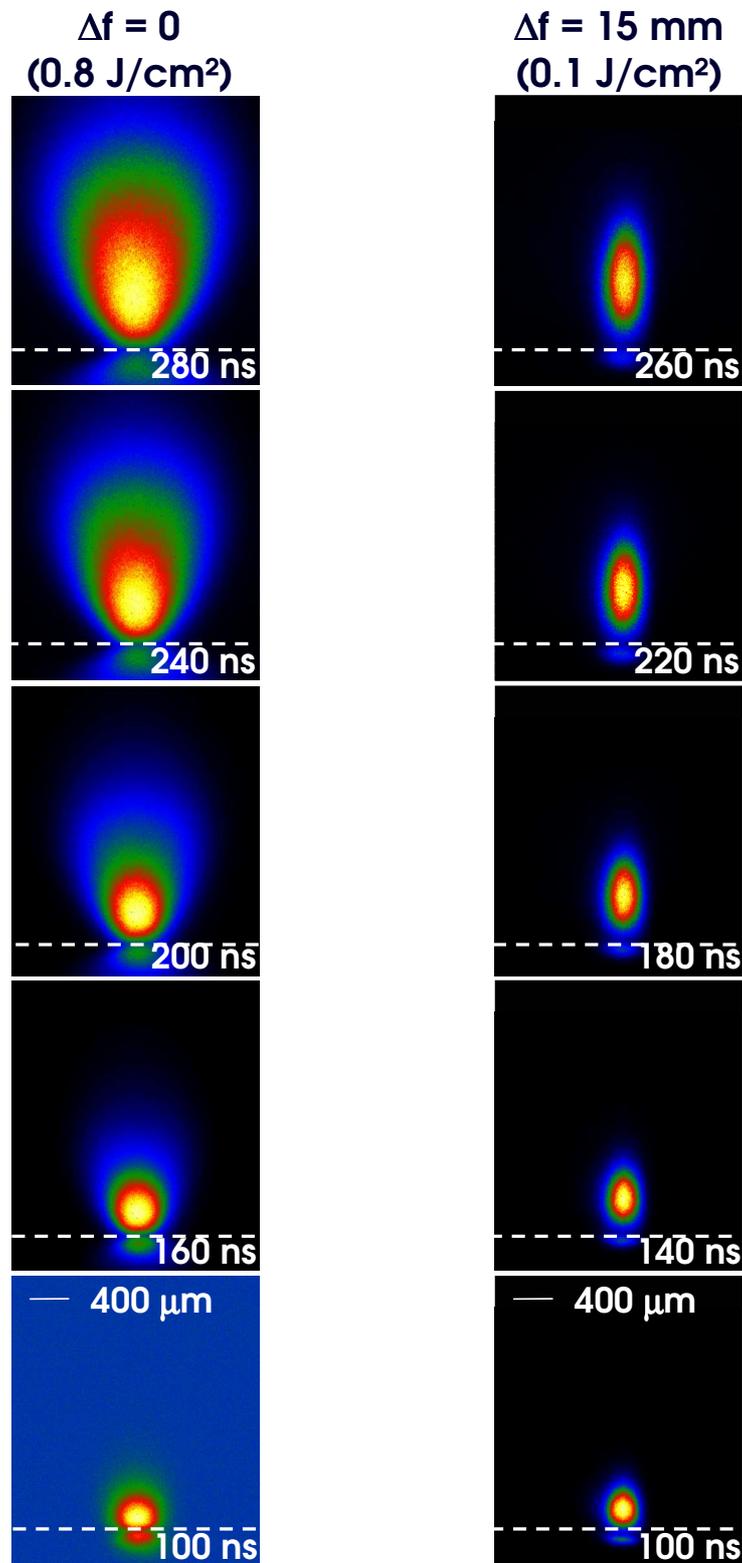


Figure 4.21 — Expansion de la plume dans le vide de $t = 100$ ns à $t = 280$ ns pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15$ mm. Chaque image est normalisée et est intégrée sur 20 ns (gauche) et 40 ns (droite). La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

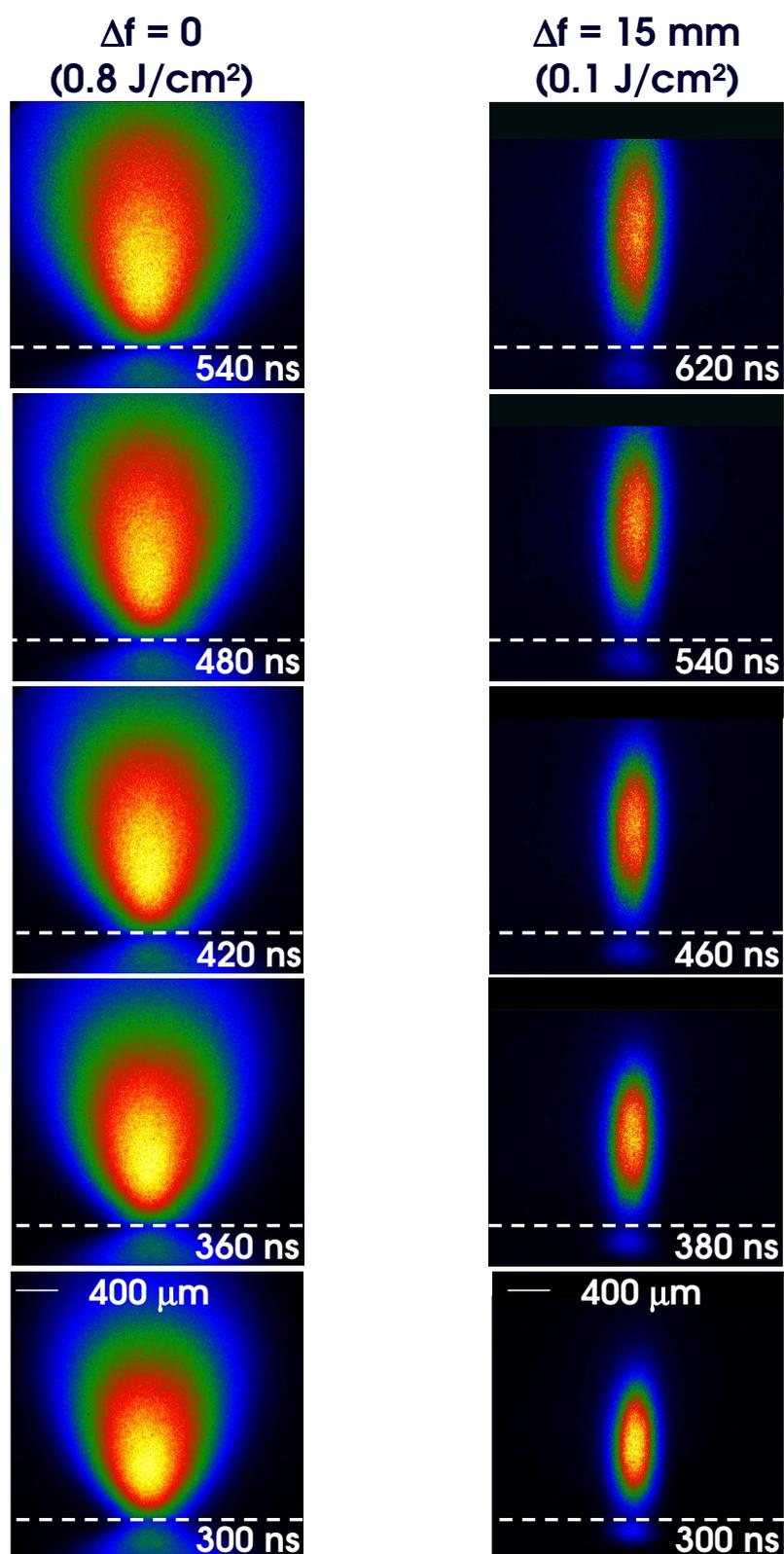


Figure 4.22 — Expansion de la plume dans le vide de $t = 300$ ns à $t = 620$ ns pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15$ mm. Chaque image est normalisée et est intégrée sur 20 ns (gauche) et 40 ns (droite). La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

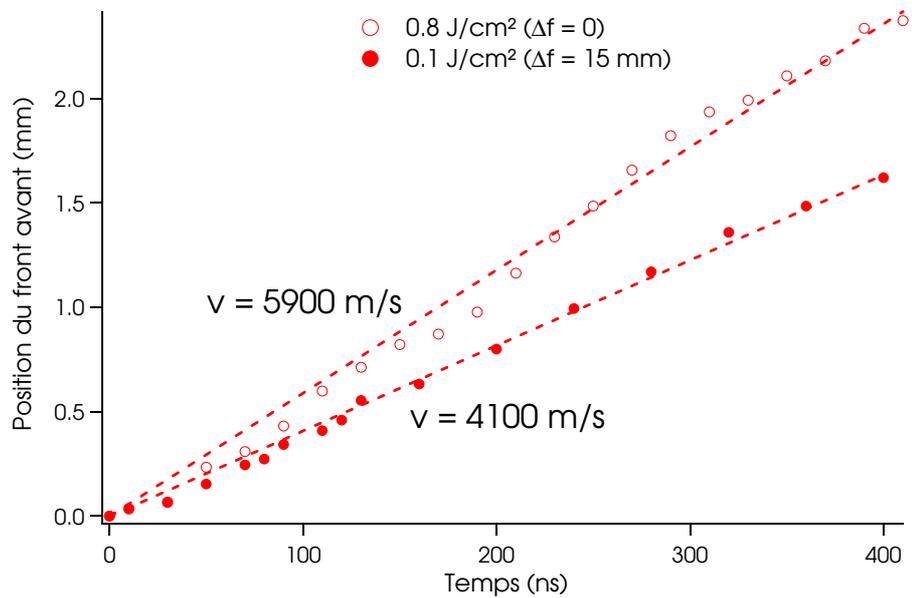


Figure 4.23 — Position du front avant de la plume **dans le vide** en fonction du temps pour des densités d'énergie de 0.1 et 0.8 J/cm².

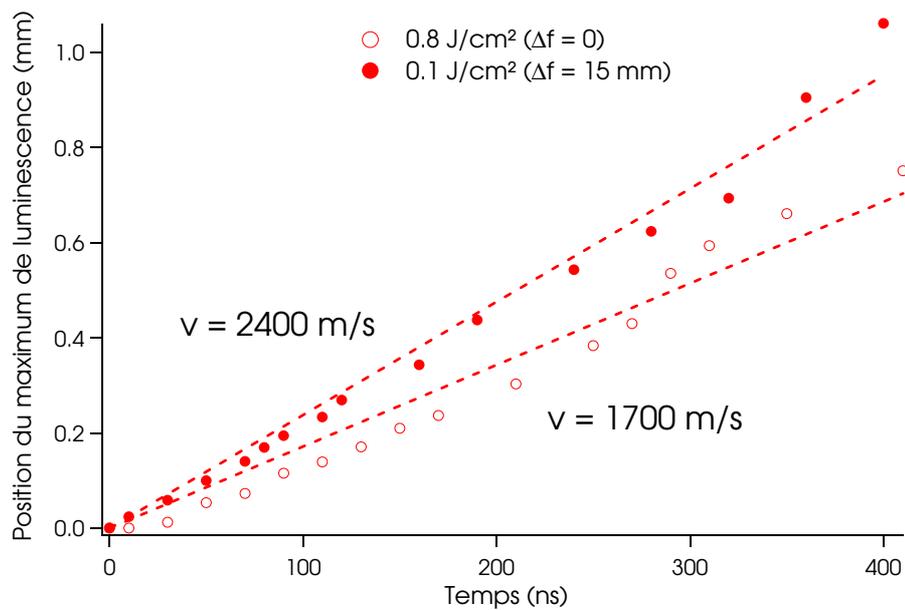


Figure 4.24 — Position du maximum de luminescence propre de la plume **dans le vide** en fonction du temps pour des densités d'énergie de 0.1 et 0.8 J/cm².

4.5.2 Etude de l'expansion de la plume dans l'argon

Nous avons observé l'expansion de la plume dans une atmosphère de 0.5 et 1 bar d'argon (figures (4.25), (4.26) et (4.27) pour 0.5 bar et figures (4.28), (4.29) et (4.30) pour 1 bar). Il apparaît que, quelle que soit la densité d'énergie, l'intensité de la plume augmente avec la pression : l'excitation des espèces excitées augmente quand la pression croît du fait des collisions entre les espèces éjectées et les atomes d'argon. La plume se développe alors plus lentement et se trouve comprimée par l'argon (la hauteur atteinte à un même instant décroît avec la pression comme on peut le voir sur les figures (4.31) et (4.32)), sa pression interne reste importante, elle est alors beaucoup plus réactive (collisions entre les particules éjectées) [84]. De ce fait, la durée d'émission du rayonnement augmente avec la pression. On observe quatre étapes d'expansion différentes : une expansion libre (comme dans le vide) suivie d'un freinage de la plume (par collisions avec les atomes d'argon) qui conduit à un arrêt de la plume et enfin à la diffusion des atomes de mercure dans l'argon (que ce soit en observant le maximum de la luminescence propre de la plume ou le front avant, cela conduit à la même décomposition en quatre étapes). On peut donc décomposer l'expansion du front avant de la plume dans l'argon en quatre étapes successives :

1. Pour $t < 0.4 \mu\text{s}$:

L'altitude du front avant h de la plume suit le même régime d'expansion que sous vide (équation (4.16)). Dans cette fenêtre temporelle et dans 0.5 bar d'argon, nous avons mesuré des vitesses d'expansion de 1 300 m/s et de 2 500 m/s pour des densités d'énergie respectivement de 0.1 J/cm² et de 0.8 J/cm². Dans 1 bar d'argon, nous avons mesuré des vitesses d'expansion plus faibles de 900 m/s et de 1 500 m/s pour des densités d'énergie respectivement de 0.1 J/cm² et de 0.8 J/cm². Que ce soit avec une pression de 0.5 bar ou d'1 bar d'argon, le rapport des vitesses reste le même avec la densité d'énergie. Comme pour une expansion sous vide, la vitesse du front avant de la plume augmente avec la densité d'énergie mais ici cette vitesse est également ralentie par la pression d'argon qui confine la plume.

2. Pour $0.4 < t < 3-4 \mu\text{s}$:

Le front avant est ensuite freiné par les collisions avec l'argon. Dans cette fenêtre temporelle seulement, l'évolution $h(t)$ peut être décrite à partir d'un modèle d'onde de choc dans des gaz à basse pression :

$$h(t) = C \left(\frac{E}{\rho} \right)^{0.2} t^{0.4} \quad (4.17)$$

où C est une constante, E l'énergie contenue dans l'impulsion laser et ρ la densité d'argon. En effet, le chauffage rapide du plasma initial par le rayonnement

laser entraîne une forte augmentation de la pression et la création d'une onde de choc qui se propage dans l'argon en lui transmettant de l'énergie. Ce modèle traduit l'explosion d'un petit volume dans lequel est déposée une énergie E . Il est valable si le volume initial où l'énergie est dispersée est très petit (considéré comme ponctuel) comparé aux dimensions de la plume à un instant donné et tant que la pression d'argon peut être négligée devant celle qui règne derrière le front avant de la plume. Ceci implique que cette approche en termes d'onde de choc ne pourra s'appliquer que dans une certaine fenêtre temporelle de l'expansion (dans notre cas entre 0.4 et 3-4 μs).

3. Pour $3-4 < t < 10-15 \mu\text{s}$:

La plume s'étend dans les trois directions de l'espace, son volume augmente et la pression derrière le front avant diminue fortement jusqu'à tendre vers celle de l'argon. Le front est fortement freiné et atteint une valeur maximale h_{lim} . Lorsque la pression d'argon n'est plus négligeable devant celle de la plume, le modèle le plus apte à décrire l'évolution de la taille de la plume en fonction du temps est le modèle de forces de viscosité. Il traduit le ralentissement des espèces éjectées du fait des nombreuses collisions de ces dernières avec les atomes d'argon. L'expression de la hauteur atteinte en fonction du temps est de la forme :

$$\boxed{h(t) = h_{lim}(1 - \exp(-\beta t))} \quad (4.18)$$

où β est le coefficient de freinage et h_{lim} la hauteur limite atteinte par le front d'expansion de la plume (distance d'arrêt). Ce modèle prédit l'arrêt de la plume en raison des collisions avec les atomes d'argon à la distance $h_{lim} = v_0/\beta$ où v_0 est la vitesse initiale d'éjection. Il n'est cependant pas capable de décrire l'expansion de la plume pendant toute sa durée, notamment dans les premiers instants dans la mesure où la différence de pression de part et d'autre du front de la plume est telle que la force de freinage exercée par l'argon est négligeable. En ajustant nos données expérimentales (pour $\Delta f = 0$, voir figures (4.31) et (4.32)), nous avons mesuré un coefficient de freinage $\beta = 0.05$ pour les deux pressions d'argon.

4. Pour $t > 10-15 \mu\text{s}$:

Les atomes de mercure diffusent dans l'argon. On voit clairement sur les images (figures (4.27) et (4.30)) que sur des échelles de temps beaucoup plus longues, la plume se « dissout » dans l'argon. Cet effet peut être attribué à la diffusion des atomes de mercure dans l'environnement d'argon une fois que les pressions se sont équilibrées.

Il est notable que cette évolution de la plume en quatre étapes convient très bien pour une densité d'énergie de 0.8 J/cm² ($\Delta f = 0$) mais pas pour une densité d'énergie

plus faible (ici 0.1 J/cm^2 avec $\Delta f = 15 \text{ mm}$) (voir figures (4.31) et (4.32)). On retrouve bien pour une densité d'énergie de 0.1 J/cm^2 une première étape de propagation libre avec une vitesse plus faible (comparé à 0.8 J/cm^2) mais à partir de $0.4 \mu\text{s}$ la plume est complètement arrêtée (alors qu'elle était freinée sans être arrêtée pour 0.8 J/cm^2) et semble même revenir en arrière sur une distance de quelques dizaines de μm (on le voit bien sur la figure (4.31)). Ensuite le front avant de la plume est freiné par les collisions avec l'argon (vitesse de propagation de l'ordre de 30 m/s pour 0.5 et 1 bar d'argon). Ce phénomène de « recul » intervenant autour de $0.4 \mu\text{s}$ peut s'expliquer par la forme de la plume. Alors que pour une densité d'énergie de 0.8 J/cm^2 le front avant est parfaitement sphérique (voir figures (4.26) et (4.29)), ce n'est pas le cas pour une densité d'énergie de 0.1 J/cm^2 où on peut voir que le front avant est déformé. La pression d'argon semble comprimer beaucoup plus la plume rendant même le front avant pratiquement plan entre 0.4 et $0.6 \mu\text{s}$ (figure (4.29)).

En conclusion, nous avons pu décomposer l'expansion du front avant de la plume selon les quatre étapes décrites plus haut mais seulement pour une densité d'énergie de 0.8 J/cm^2 . Pour une densité plus faible, l'expansion du front avant de la plume est différente. Elle est décrite par deux phases de propagation libre séparées par un recul du front autour de $0.4 \mu\text{s}$.

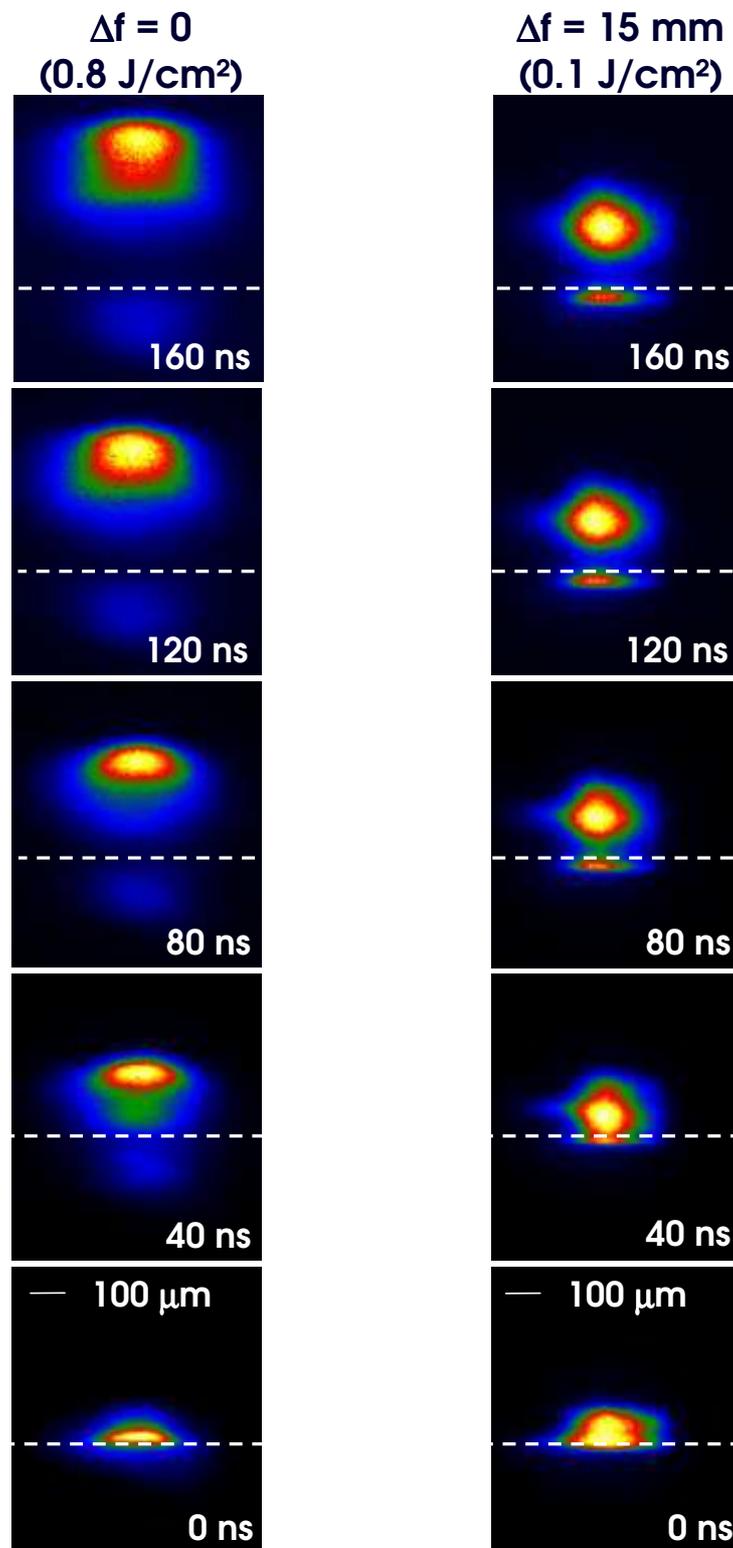


Figure 4.25 – Expansion de la plume dans 0.5 bar d'argon de $t = 0$ à $t = 160 \text{ ns}$ pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15 \text{ mm}$. Chaque image est normalisée et est intégrée sur 20 ns. La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

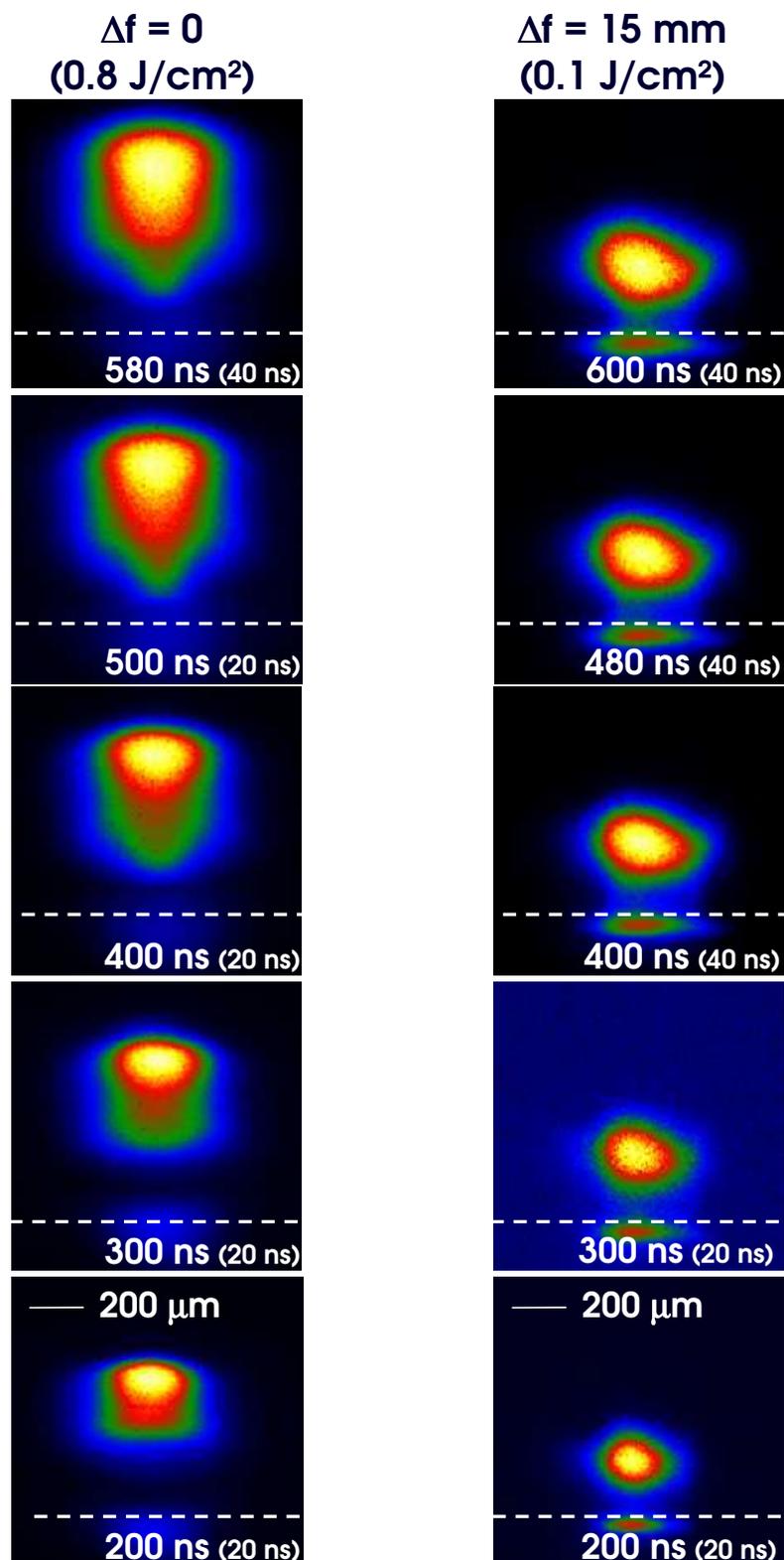


Figure 4.26 — Expansion de la plume dans 0.5 bar d'argon de $t = 200 \text{ ns}$ à $t = 600 \text{ ns}$ pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15 \text{ mm}$. Chaque image est normalisée et le temps d'intégration est indiqué entre parenthèses. La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

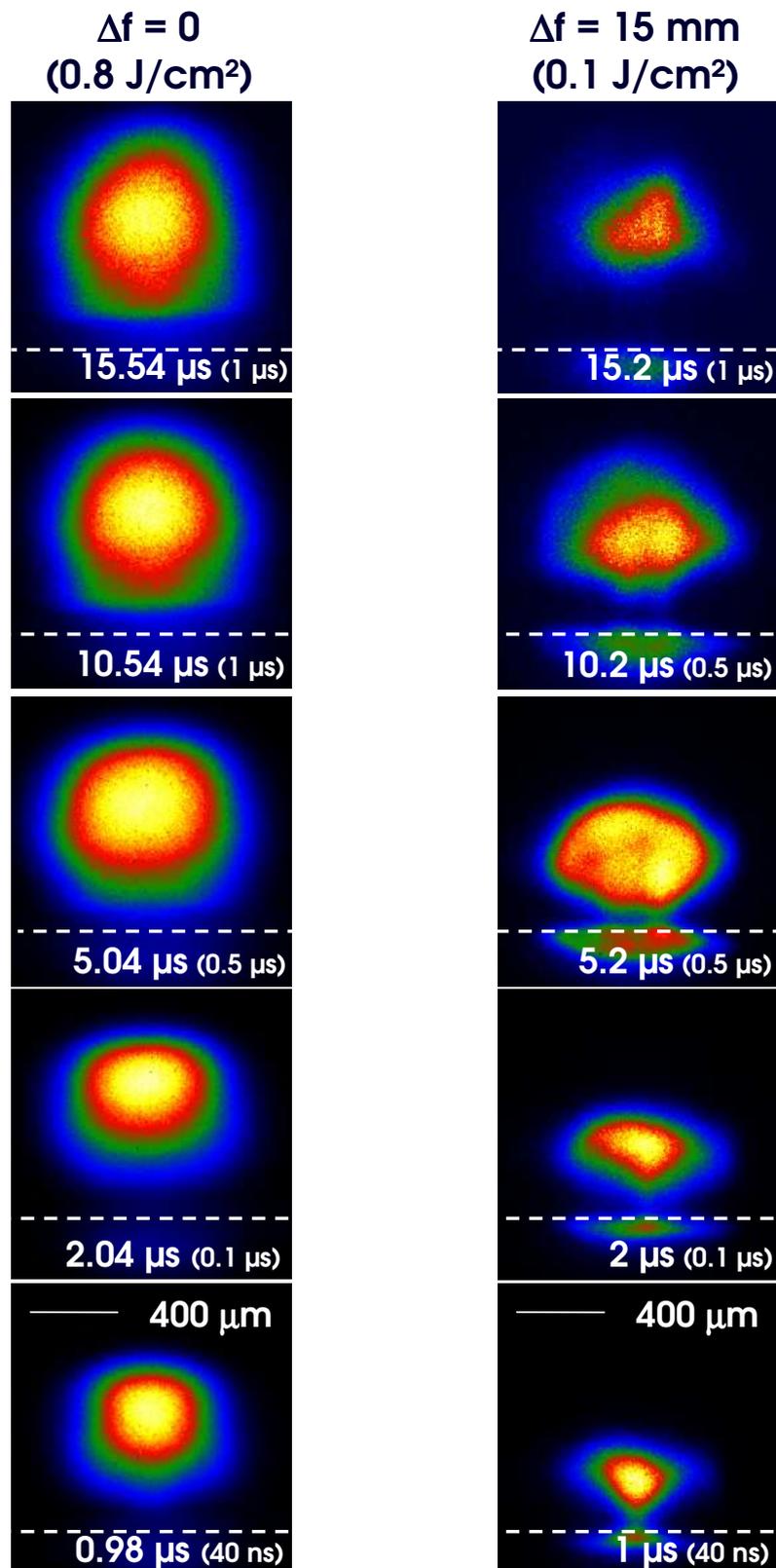


Figure 4.27 — Expansion de la plume dans 0.5 bar d'argon de $t \sim 1 \mu\text{s}$ à $t \sim 15.5 \mu\text{s}$ pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15$ mm. Chaque image est normalisée et le temps d'intégration est indiqué entre parenthèses. La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

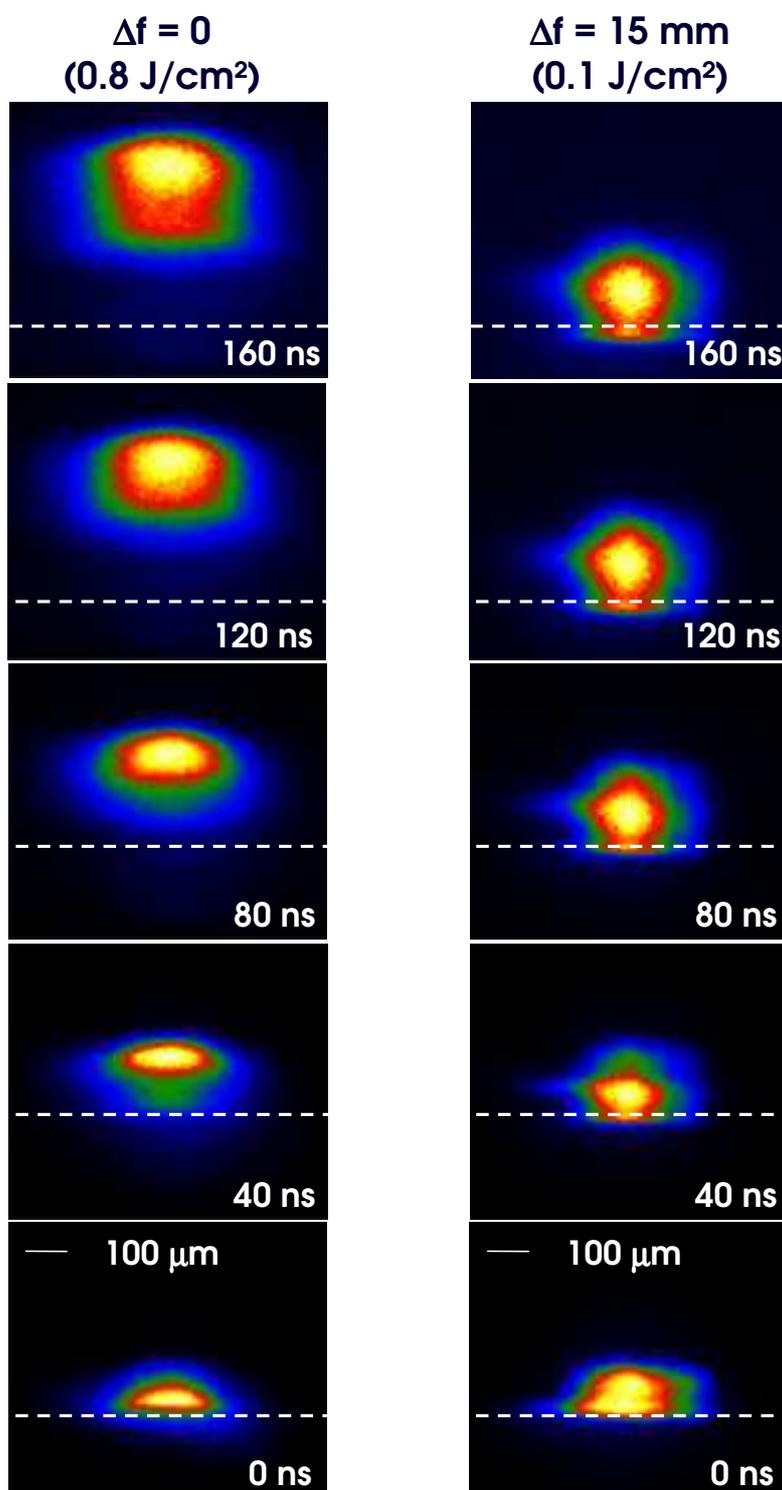


Figure 4.28 – Expansion de la plume dans 1 bar d'argon de $t = 0$ à $t = 160 \text{ ns}$ pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15 \text{ mm}$. Chaque image est normalisée et est intégrée sur 20 ns. La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

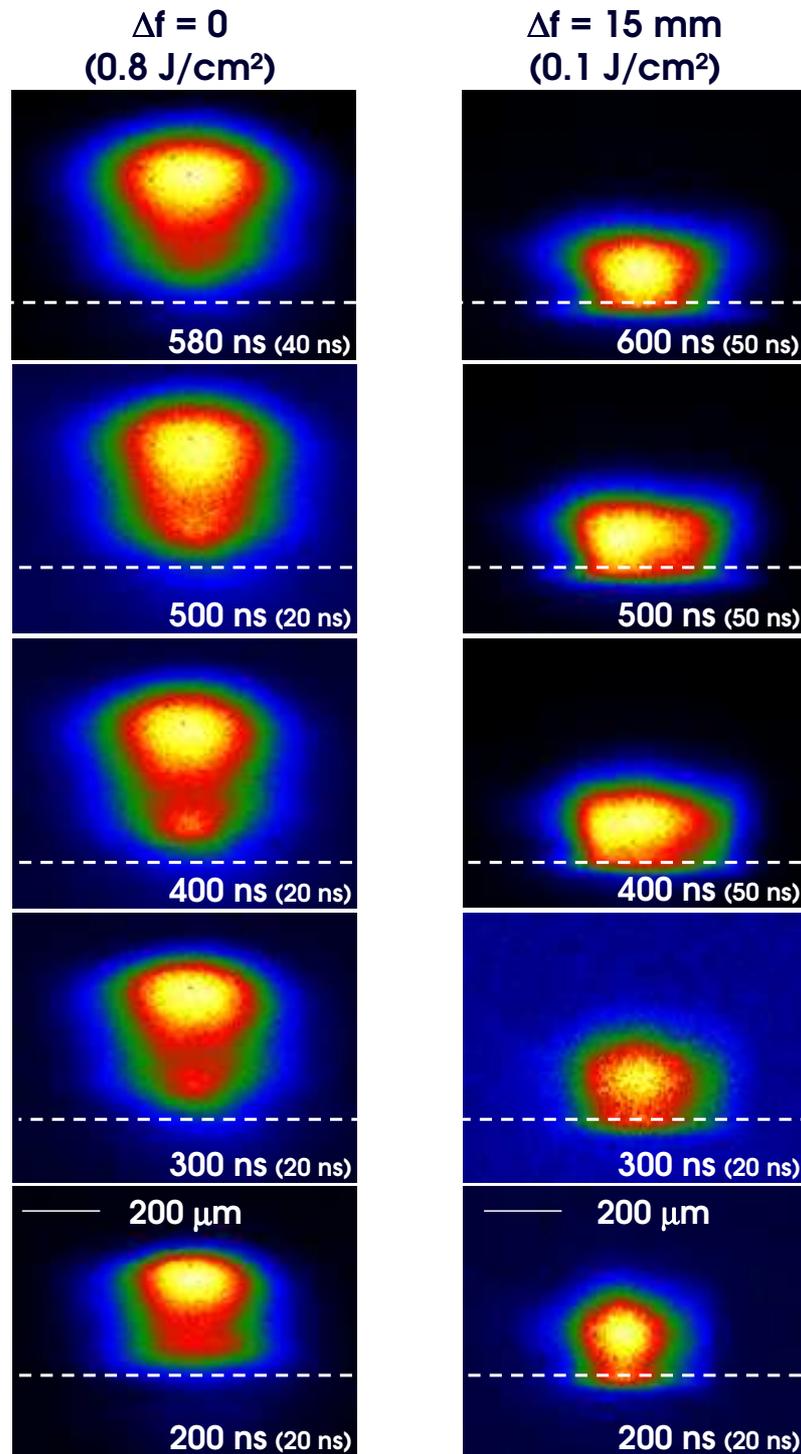


Figure 4.29 – Expansion de la plume dans 1 bar d'argon de $t = 200$ ns à $t = 600$ ns pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15$ mm. Chaque image est normalisée et le temps d'intégration est indiqué entre parenthèses. La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

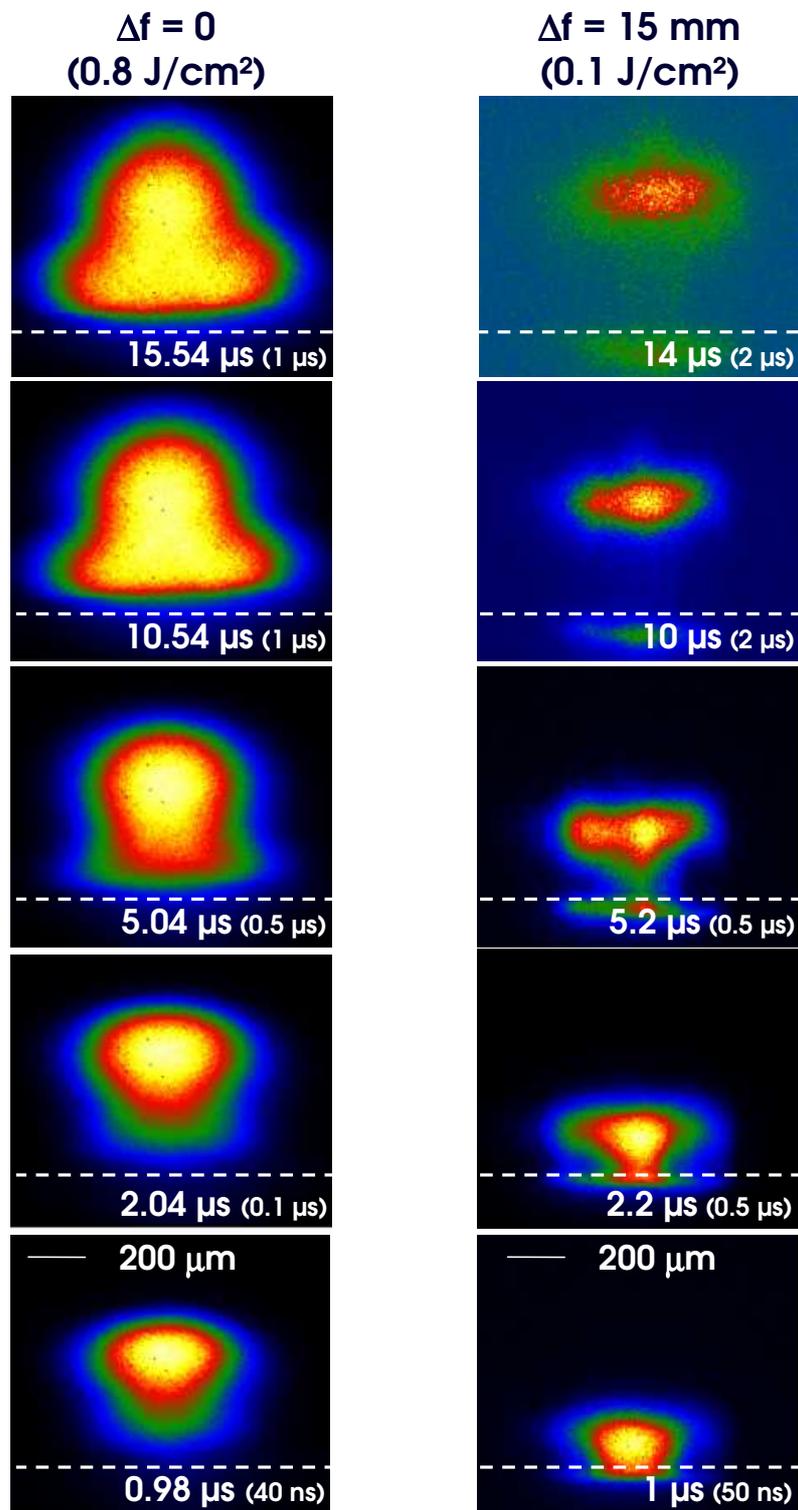


Figure 4.30 — Expansion de la plume dans 1 bar d'argon de $t \sim 1 \mu\text{s}$ à $t \sim 15.5 \mu\text{s}$ pour $\Delta f = 0$ et $\Delta f = 15$ mm. Chaque image est normalisée et le temps d'intégration est indiqué entre parenthèses. La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

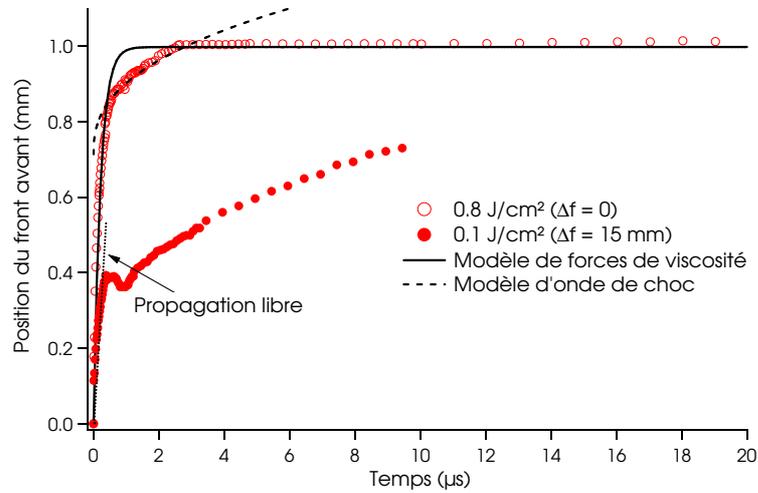


Figure 4.31 – Position du front avant de la plume en fonction du temps dans **0.5 bar d'argon** et pour des densités d'énergie de 0.1 et 0.8 J/cm². Pour une densité d'énergie de 0.8 J/cm², l'expansion du front de la plume est libre jusqu'à environ 0.4 μs. Entre 0.4 et 3-4 μs, l'expansion est modélisable par un modèle d'onde de choc du type $h(t) = a_0 t^{0.4}$. Pour $t > 3-4$ μs, l'expansion est décrite par un modèle de forces de viscosité du type $h(t) = h_{lim}(1 - \exp(-\beta t))$.

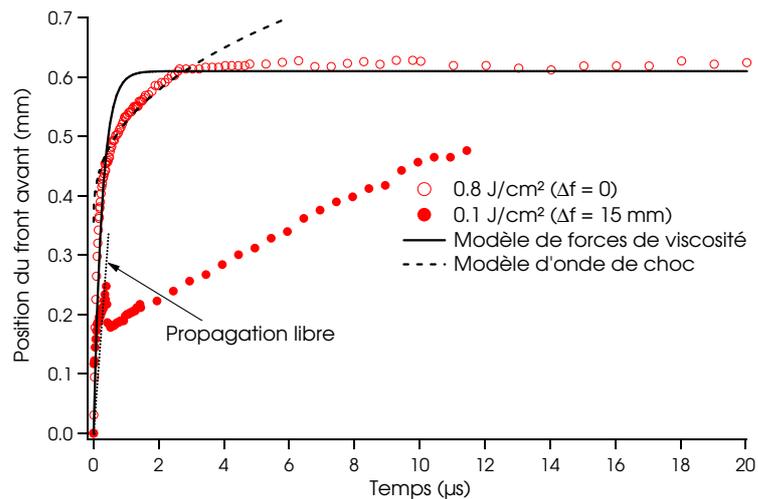


Figure 4.32 – Position du front avant de la plume en fonction du temps dans **1 bar d'argon** et pour des densités d'énergie de 0.1 et 0.8 J/cm². Pour une densité d'énergie de 0.8 J/cm², on retrouve les mêmes étapes d'expansion du front avant dans 0.5 et 1 bar d'argon.

4.5.3 Conclusion

Nous avons étudié la composition et la forme de la plume pour deux géométries différentes : $\Delta f = 0$ et 15 mm.

Nous avons pu voir à partir des spectres résolus en temps qu'il n'y a plus aucune espèce excitée dans le bas de la plume (à une hauteur de quelques centaines de μm au-dessus de la surface de mercure) après quelques centaines de ns dans le vide quelle que soit la densité d'énergie du laser ArF.

Les spectres résolus dans l'espace nous ont appris que la plupart des ions à l'état excité sont présents dans la plume jusqu'à une hauteur d'environ 0.5 mm pour $\Delta f = 0$. Par contre il n'y a pratiquement pas d'ion excité dans la plume pour $\Delta f = 15$ mm même très proche de la surface (à environ 0.1 mm).

Nous avons pu voir qu'au moment de l'interaction non linéaire l'absorption des deux photons UV conduit à un signal de LIF (par l'apparition de raies Hg I). Ce signal nous renseigne sur la population des atomes à l'état fondamental. Nous n'avons pas observé de signal de LIF pour $\Delta f = 0$ (correspondant à une densité de 1 J/cm^2) semblant indiquer que la densité d'atomes à l'état fondamental est plus faible dans ce cas.

A partir des expériences d'imagerie, nous avons vu que l'expansion de la plume est différente dans le vide et dans l'argon. Dans le vide, la hauteur du front avant de la plume croît linéairement avec le temps. Les vitesses mesurées du front avant pour des densités d'énergie de 0.1 et 0.8 J/cm^2 sont environ deux fois plus élevées que les vitesses du maximum de la luminescence propre de la plume. Ces observations sont également rapportées par Catherinot et Girault [84]. Dans l'argon et pour une densité d'énergie de 0.8 J/cm^2 , l'expansion peut être décomposée en quatre étapes :

1. Une expansion libre jusqu'à environ 0.4 μs .
2. Une expansion suivant un modèle d'onde de choc jusqu'à 3-4 μs .
3. Une expansion suivant un modèle de forces de viscosité décrit par un coefficient de freinage et une hauteur limite atteinte par le front.
4. La diffusion des atomes de mercure dans l'argon.

Par contre, dans l'argon et pour une densité d'énergie de 0.1 J/cm^2 , le front avant de la plume suit aussi une propagation libre jusqu'à 0.4 μs puis semble revenir en arrière sur une distance de quelques dizaines de μm et reprend une expansion libre sans freinage. Les principales mesures de vitesses (front avant et maximum de la luminescence) sont regroupées dans les tableaux suivants :

Densité d'énergie (J/cm^2)	Vide (m/s)	0.5 bar d'argon (m/s)	1 bar d'argon (m/s)
0.1	4 100	1 300	900
0.8	5 900	2 500	1 500

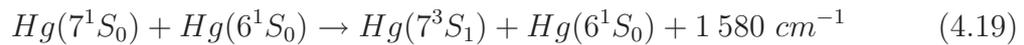
Tableau 4.3 – Vitesses d'expansion du front avant de la plume (m/s) dans le vide et dans l'argon (0.5 et 1 bar) pour des densités d'énergie de 0.1 et 0.8 J/cm^2 .

Densité d'énergie (J/cm ²)	Vide (m/s)	0.5 bar d'argon (m/s)	1 bar d'argon (m/s)
0.1	2 400	650	250
0.8	1 700	2 200	1 100

Tableau 4.4 – Vitesses des espèces excitées (m/s) par la mesure de la luminescence propre de la plume dans le vide et dans l'argon (0.5 et 1 bar) pour des densités d'énergie de 0.1 et 0.8 J/cm².

4.6 Expériences de fluorescence induite par laser

La résonance à deux photons vers le niveau $7s^1S_0$ est couramment utilisée pour les mélanges à quatre ondes résonnants ou pour l'oscillation paramétrique afin d'augmenter l'énergie VUV [44]. Or ces processus sont en concurrence avec une absorption à deux photons UV ($6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$) qui donne lieu à un signal de fluorescence relié à la densité d'atomes de mercure à l'état fondamental. On peut voir sur la figure (4.33) le signal de fluorescence apparaître à $t = \Delta t$ (où Δt est le décalage temporel entre l'impulsion du laser ArF et l'impulsion du laser UV) à l'endroit où passe le faisceau UV dans la plume. Cette absorption est suivie d'un certain nombre de transferts par collisions vers d'autres niveaux. Bras *et al.* [43] ont étudié spécifiquement la redistribution de l'énergie dans une vapeur excitée à deux photons sur la raie $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$. En effet les raies du mercure que nous observons (figure (4.34)) ne proviennent pas toutes du niveau $7s^1S_0$ mais en grande partie du niveau $7s^3S_1$ qui peut être peuplé par exemple, par collisions avec un atome à l'état fondamental suivant la relation :



La collision décrite par (4.19) n'est qu'un exemple de collision possible expliquant les raies émises depuis le niveau $7s^3S_1$. D'autres collisions sont aussi responsables du peuplement du niveau $7s^3S_1$ (par exemple des collisions incluant deux atomes de mercure dans l'état $6p^{3,1}P$ eux mêmes créés par des collisions impliquant des atomes de mercure $Hg(6^1S_0)$ et $Hg(7^1S_0)$ ou deux atomes de mercure dans l'état $7s^1S_0$) [43]. On voit un signal pendant une durée d'environ 40 ns et on note que la luminescence est toujours visible plusieurs dizaines de ns après sous la forme d'un nuage de plus en plus gros : c'est la diffusion des atomes de mercure excités dans le mercure constituant le reste de la plume.

Les courbes de LIF en fonction du temps donnent en première approximation un signal proportionnel à la densité d'atomes neutres à l'état fondamental présents (nous y reviendrons au paragraphe (4.6.5)), pour un délai laser-faisceau de sonde donné, à l'intérieur du volume d'interaction (puisque le faisceau sonde est ici, par construction, un des faisceaux fondamentaux créant le signal de somme de fréquences). Nous avons vu au paragraphe (4.4.3) qu'il était difficile de prédire la température atteinte à l'intérieur du plasma à cause notamment de l'interaction des atomes vaporisés avec le

laser (« plasma shielding »). La notion même de température est à questionner, car il n'est pas évident que toutes les espèces générées dans le plasma atteignent un équilibre thermique. Nous allons voir maintenant ce que l'on peut tirer comme informations des expériences de LIF.

Nous nous sommes ici concentrés sur la géométrie de la plume nous permettant d'obtenir le maximum d'énergie VUV ($\Delta f = 15$ mm). Dans ces conditions, l'énergie du laser ArF est de 1 mJ ce qui conduit à une densité d'énergie de 0.1 J/cm². Dans toutes les expériences qui suivent, l'énergie du faisceau UV est de 1 mJ.

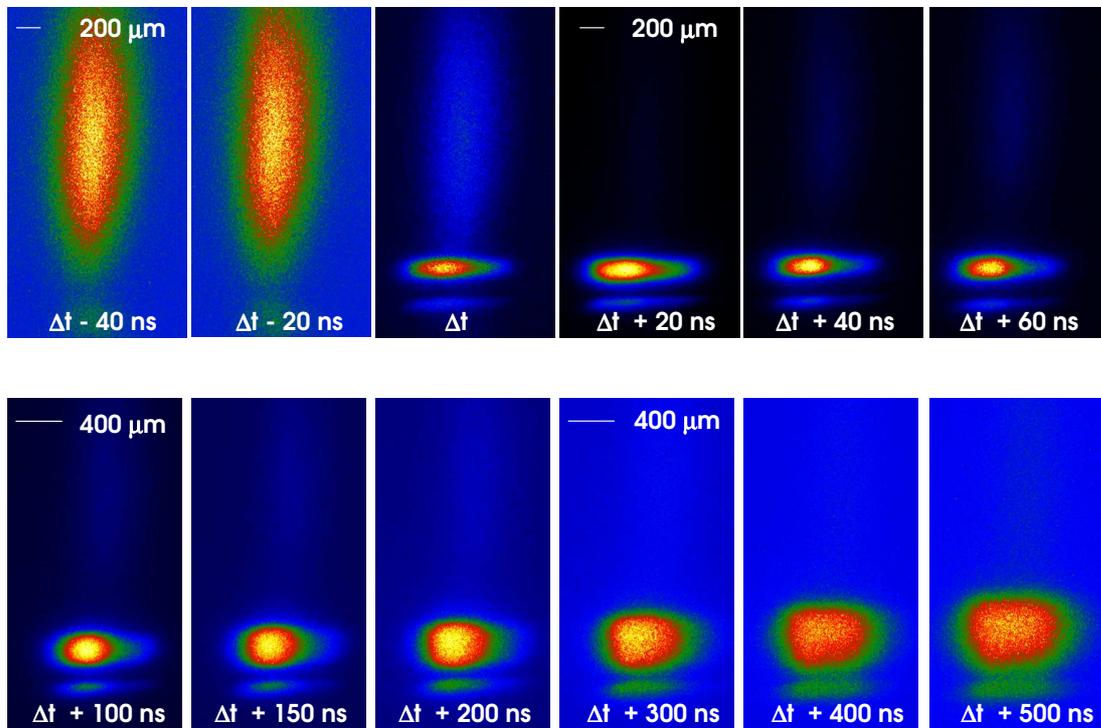


Figure 4.33 — Images de la fluorescence induite par l'arrivée du faisceau UV dans la plume (à $t = \Delta t$) de $t = \Delta t - 40$ ns à $t = \Delta t + 500$ ns pour $\Delta f = 15$ mm et $\Delta t = 0.7$ μ s. La densité d'énergie du laser ArF est de 0.1 J/cm². Chaque image est normalisée et est intégrée sur 20 ns.

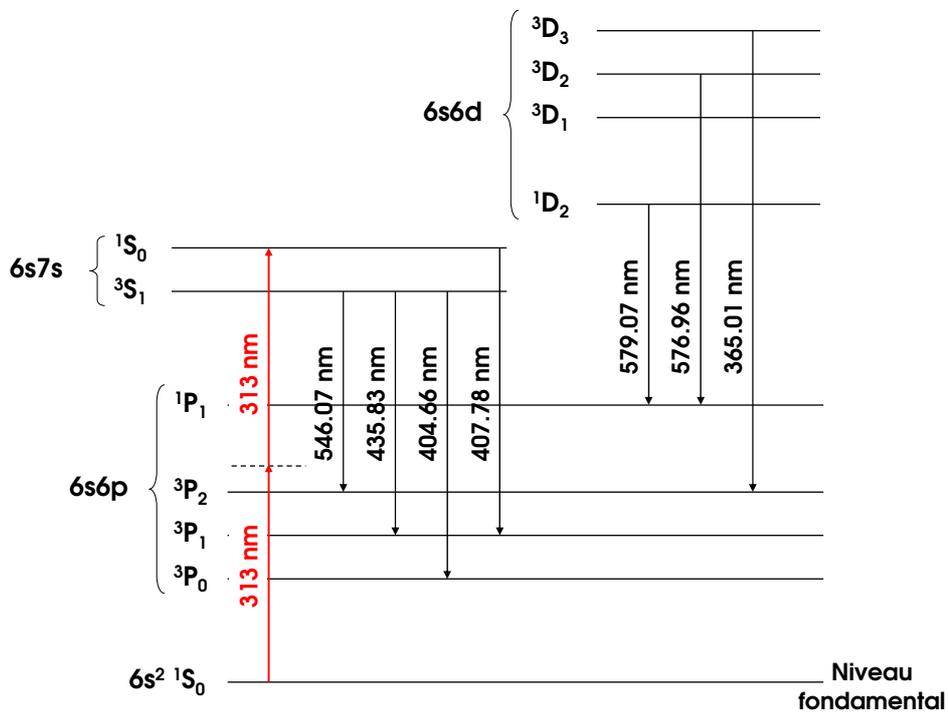
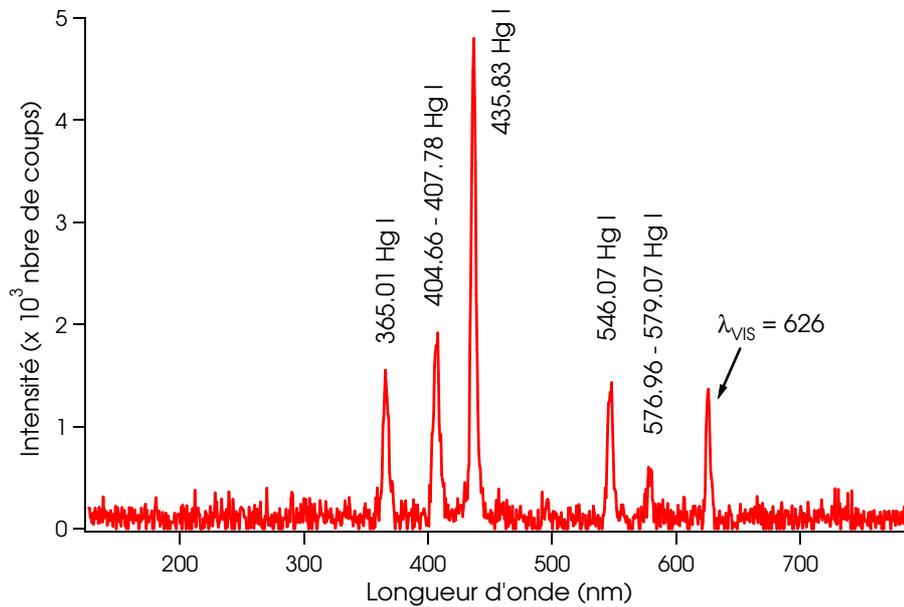


Figure 4.34 — Spectre de fluorescence induite par l'absorption de deux photons UV ($6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$) à $\Delta t = 0.7\ \mu s$ (délai optimal) (haut) et transitions associées (bas). Le temps d'intégration est de 20 ns. La présence d'un pic à 626 nm correspond à la diffusion du faisceau visible par la plume.

4.6.1 Mesure de la vitesse des atomes à l'état fondamental par LIF

Pour les trois hauteurs considérées ($h_1 = 230 \mu\text{m}$, $h_2 = 900 \mu\text{m}$, $h_3 = 2 \text{ mm}$), nous avons tracé à partir de la figure (4.35), le délai correspondant au signal de LIF maximal, obtenu pour une expansion dans le vide avec un paramètre $\Delta f = 15 \text{ mm}$ (figure (4.36)).

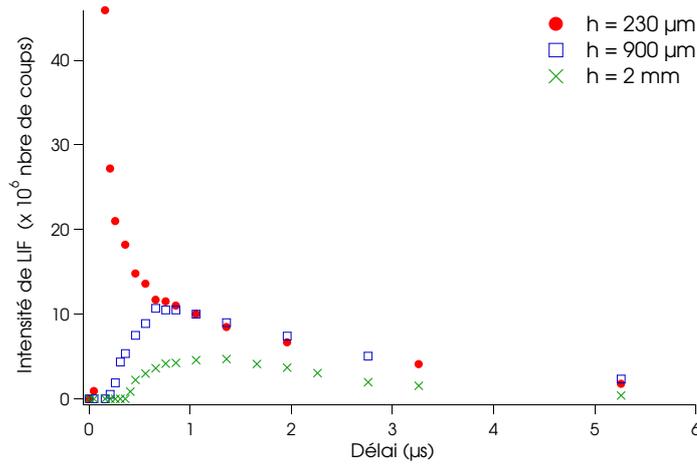


Figure 4.35 – Intensité totale de la fluorescence induite pour $\Delta f = 15 \text{ mm}$ et pour des hauteurs $h_1 = 230 \mu\text{m}$, $h_2 = 900 \mu\text{m}$, $h_3 = 2 \text{ mm}$.

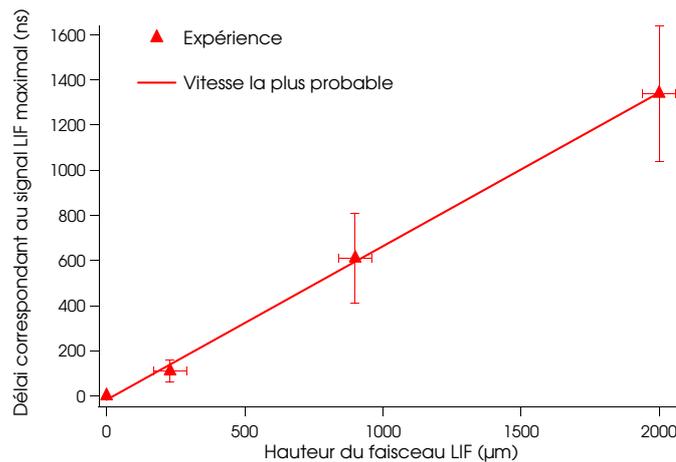


Figure 4.36 – Délai correspondant au signal de LIF maximal pour $h_1 = 230 \mu\text{m}$, $h_2 = 900 \mu\text{m}$, $h_3 = 2 \text{ mm}$. Ce délai est obtenu pour une expansion dans le vide avec un paramètre $\Delta f = 15 \text{ mm}$. La vitesse la plus probable est 1500 m/s .

La « vitesse la plus probable » de la distribution de vitesse des espèces neutres apparaît donc comme constante et égale à 1 500 m/s. Les courbes étant très plates et l'intensité de LIF faible pour les grandes hauteurs ($h = 0.9$ et 2 mm), il est difficile de localiser le maximum avec précision, d'où une plage d'erreur estimée assez grande ($1\,200 < v < 1\,900$ m/s).

4.6.2 Ecart entre valeurs de vitesses estimées par LIF et par imagerie de la luminescence propre de la plume

Nous avons comparé les images de la luminescence propre de la plume avec les images de la fluorescence induite par laser (figure (4.37)).

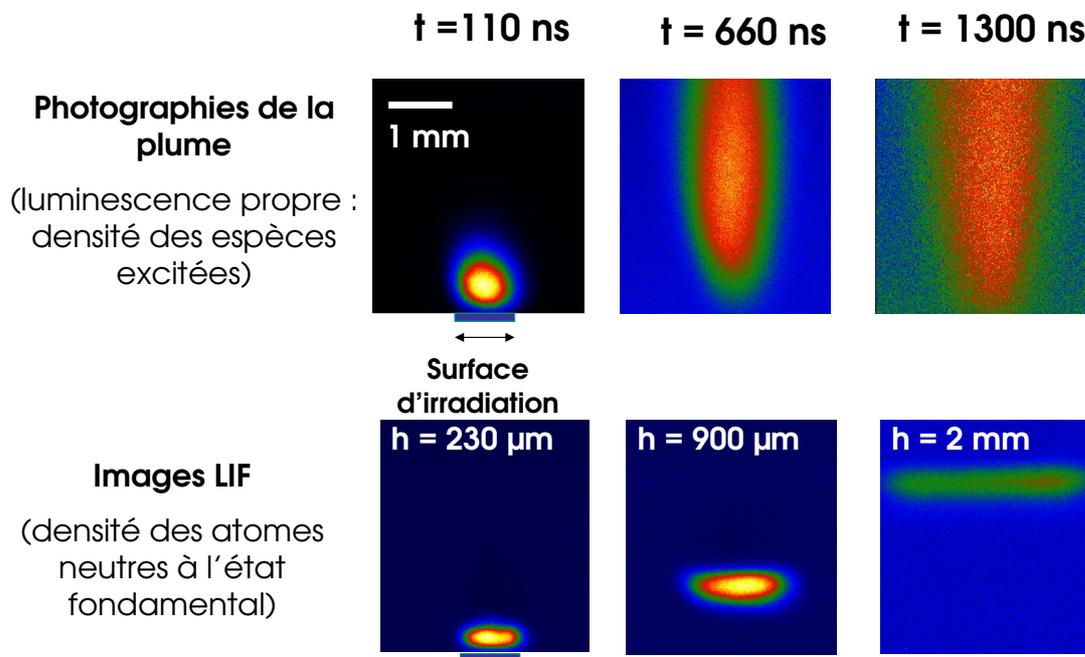


Figure 4.37 — Comparaison des images résolues en temps de la luminescence propre de la plume (haut) avec la fluorescence induite par laser (LIF, en bas : temps d'intégration de 100 ns encadrant le passage de l'impulsion laser). Les images de LIF sont obtenues en soustrayant à l'image complète le profil de la luminescence propre de la plume obtenu sans le laser UV (qui donne le profil de l'image du haut). Ces images sont obtenues pour $\Delta f = 15$ mm et une densité d'énergie du laser ArF de 0.1 J/cm².

Notons que la vitesse mesurée par la technique du LIF est plus faible comparée à celles que nous avons mesurées grâce à la luminescence propre de la plume. Dans les mêmes conditions expérimentales ($\Delta f = 15$ mm, énergie incidente du laser excimère identique), nous obtenions une vitesse du front avant de la plume de l'ordre de 4 000 m/s

et une vitesse de 2 400 m/s pour le maximum de la luminescence propre de la plume. Il est usuel de constater dans la littérature de telles différences. Par exemple, H. Dang *et al.* [85] mesurent des vitesses d'espèces excitées (avec une mesure de temps de vol faite sur la luminescence propre de la plume) qui sont un ordre de grandeur plus grandes que celles des espèces fondamentales (mesurées par spectrométrie de masse résolue en temps), sur des cibles de $\text{La}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$. Des résultats analogues ont été rapportés par ailleurs dans AlN [86] ou TaO_5 [87].

H. Dang [85] explique cette différence par le fait que l'émission propre de la plume résulte, en partie, de l'excitation des atomes après qu'ils ont été évaporés par des collisions avec des électrons très énergétiques. Ces derniers, allant beaucoup plus vite que les atomes à cause de leur masse plus petite, doivent contribuer à produire des espèces excitées au cours de l'expansion de la plume, mais seulement avec les atomes (ou les ions) qui auront été les plus rapides pour les rattraper, d'où une vitesse mesurée apparemment plus grande. Ce processus demande des électrons dont l'énergie cinétique est de plusieurs eV, voire une dizaine d'eV (pour exciter les atomes de Hg jusqu'au niveau $6d^3D_3$ par exemple, d'où provient la raie à 365 nm), soit des températures approchant la centaine de milliers de K. Cela paraît un peu élevé, dans nos conditions de densité d'énergie faible (0.1 J/cm^2) et compte tenu des vitesses estimées.

En effet, la température du plasma initial serait de l'ordre de $T = \frac{mv^2}{2k_B} = 24\,000 \text{ K}$ où m est la masse d'un atome de mercure ($3.33 \times 10^{-25} \text{ kg}$) et v la vitesse déterminée expérimentalement d'après les expériences de LIF. Dans notre cas, on peut imaginer un scénario un peu différent, ou du moins complémentaire. Les collisions entre atomes de mercure sont fortement probables [43]. Ceci est avéré, comme on l'a vu, par l'existence d'un signal de LIF composé de la quasi-totalité des raies du mercure dans le domaine visible, alors qu'un seul niveau est peuplé par l'excitation résonante à deux photons et ne devrait donc fournir qu'une seule raie à 407 nm s'il n'y avait pas de collision. Il est donc raisonnable de supposer que des collisions surviennent même après que la plume a entamé son expansion, c'est-à-dire après la fin de l'impulsion laser. Ces collisions ont pour effet bien connu de diminuer le temps de vie des niveaux excités, en ramenant plus vite les atomes à l'état fondamental que ce qui se passerait si l'atome était isolé. Par conséquent la densité d'atomes à l'état fondamental serait plus forte au voisinage de la surface, là où la densité demeure toujours élevée, et la vitesse apparente des espèces excitées est plus grande à cause du fait que le maximum de luminescence est déplacé vers le haut par rapport à la distribution réelle.

Cette explication est confortée par une observation expérimentale que nous n'avons pas retrouvée dans la littérature rapportant des expériences similaires : la plume visible semble « décoller » de la surface même pour les expériences faites dans le vide, c'est-à-dire que la zone au voisinage de la surface devient rapidement non-émissive. Or il est observé habituellement que dans le vide, la plume s'étend mais la position du maximum de lumière, lui, reste près de la surface [88]. Ceci est en cohérence avec des modèles hydrodynamiques qui prédisent des profils de densité $N(r,t)$ toujours maximaux à la surface métal/vide [51, 60, 61]. D'ailleurs nous remarquons sur la figure (4.35) que l'intensité absolue du signal de LIF est toujours plus grande pour $h = 230 \mu\text{m}$, même pour des délais élevés où les images de luminescence propre indiquent que la plume

n'émet pas de lumière dans cette zone. L'image montrée à la figure (4.39) montre bien que par exemple pour $t = 660$ ns, le signal de LIF est très fort pour $h = 230 \mu\text{m}$ alors que la plume, elle, n'émet pratiquement plus de lumière.

Il est difficile de comprendre dans ces conditions pourquoi la zone au voisinage de la surface est très vite sombre sans évoquer des phénomènes d'extinction de luminescence par collisions. Une autre explication possible tient à la pression résiduelle dans la cuve : le mercure liquide ayant naturellement une pression de vapeur saturante beaucoup plus importante que n'importe quel métal solide à température ambiante (1.8×10^{-3} mbar), nos données ne sont pas vraiment comparables aux expériences rapportées avec des solides dans des vides secondaires de 10^{-5} mbar. L'expansion se fait donc dans un environnement gazeux, et elle n'est plus réellement libre. Dans ce cas des effets dynamiques complexes à modéliser surviennent, et un détachement de la plume de la surface est en général observé [88].

En conclusion, ces deux effets peuvent se combiner ici, et expliquer pourquoi les vitesses mesurées d'après les imageries résolues en temps de la plume sont plus importantes que celles déduites d'après les expériences de LIF.

4.6.3 Comparaison des profils de temps de vol avec une distribution de vitesse de Maxwell

Les profils de densité obtenus pour les trois différentes hauteurs ont des formes légèrement différentes ; en particulier il est intéressant de remarquer que la courbe de LIF pour $h = 230 \mu\text{m}$ s'étend assez largement pour des délais supérieurs à la μs , alors que le pic est atteint pour seulement $t = 160$ ns (voir figure (4.35)). Il est dès lors intéressant de chercher à comparer ces profils de temps de vol à un profil théorique supposant que toutes les espèces détectées sont issues de l'expansion libre d'un plasma ayant atteint un équilibre thermodynamique (une seule température est alors définie dans le plasma). Une vaste littérature est consacrée à la mesure de profils de temps de vol dans des plumes d'ablation. Les techniques les plus couramment employées sont la luminescence induite par laser [89, 90], la collecte du rayonnement propre de la plume dans une fenêtre étroite [85], ou lorsqu'il s'agit d'ions la détection directe de ces derniers par une sonde de Langmuir [91].

Dans la plupart des études, des ajustements sont obtenus avec des distributions de vitesse, soit de type semi-maxwellienne, soit de type maxwellienne avec vitesse de dérive qui suppose la formation d'une couche de Knudsen (parfois appelée distribution de Maxwell-Knudsen). Avant de regarder si les profils temporels de densité que nous avons obtenus pour différentes hauteurs dans la plume ($h_1 = 230 \mu\text{m}$, $h_2 = 900 \mu\text{m}$, $h_3 = 2$ mm) sont interprétables avec un modèle de distribution de vitesse simple, il est important de faire attention aux hypothèses qui permettent habituellement de relier un profil de temps de vol $N(t)$ à une distribution de vitesse $F(v)$.

Soit $F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$, la probabilité de trouver une particule avec une vitesse $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$ comprise entre (v_x, v_y, v_z) et $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$. F étant une densité de probabilité on doit donc avoir $\int \int \int F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$.

On cherche à établir l'expression de la densité $N(t)$ de particules détectées à une

altitude y donnée par un « détecteur » (pour des expériences de luminescence induite par laser il s'agit du faisceau laser d'excitation). Le raisonnement complet est détaillé dans [92]. On suppose que :

1. La surface bombardée ainsi que la surface du « détecteur » sont petites devant la distance qui les sépare.
2. Le « détecteur » est sur l'axe (situé le long de la normale à la surface).
3. Le temps de désorption est très petit devant le temps de vol moyen.

On note y la direction de la normale à la surface. Le « détecteur » est supposé avoir un volume infinitésimal $dx \times dy \times dz$ (première hypothèse), situé en $x = z = 0$ à une altitude y par rapport à la surface (deuxième hypothèse). A $t = 0$, les N particules décrites par la distribution de vitesse sont situées au voisinage de l'origine $x = y = z = 0$ et s'étendent ensuite librement, de sorte que leur distribution de vitesse est constante dans le temps (première et troisième hypothèses).

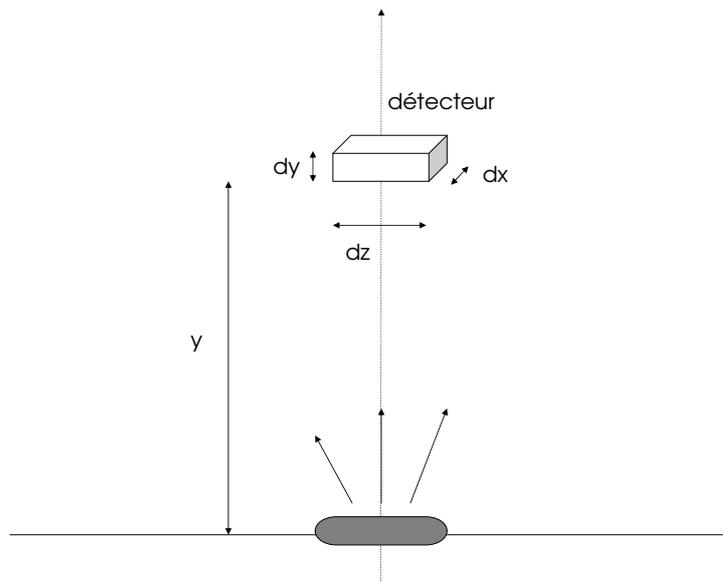


Figure 4.38 — Schéma de détection de particules à une altitude y par rapport à la surface par un détecteur de volume $dx \times dy \times dz$

Entre les instants t et $t + dt$, le nombre de particules présentes dans le volume élémentaire $dx \times dy \times dz$ du « détecteur » s'écrit :

$$dN = N \times F(v_x = 0, v_y = y/t, v_z = 0) \times dv_x dv_y dv_z$$

Avec $dv_x = dx/t$, $dv_y = dy/t - ydt/t^2$ et $dv_z = dz/t$. Dans la plupart des cas, le détecteur est suffisamment « fin » pour que l'on puisse négliger le terme dy/t devant ydt/t^2 . Ceci revient à dire que c'est la largeur de la fenêtre temporelle d'analyse qui

limite la résolution dans l'espace des vitesses (le détecteur intègre pendant une durée τ des particules ayant des vitesses comprises entre y/t et $y/(t-\tau)$) et non pas l'épaisseur du détecteur (dans ce cas le détecteur intègre pendant une durée infiniment courte toutes les particules ayant des vitesses comprises entre y/t et $(y+dy)/t$).

Dans notre cas, nous sommes dans une situation où $dy/t \gg ydt/t^2$ contrairement à la plupart des situations rencontrées dans la littérature. En effet, pour un temps de vol typique $t \sim 1 \mu\text{s}$, une fenêtre temporelle égale à la largeur de l'impulsion UV ($dt \sim 5 \text{ ns}$), une hauteur par rapport à la surface $y \sim 2 \text{ mm}$, et une « épaisseur » du détecteur qui est ici égale au diamètre du faisceau UV ($dy \sim 100 \mu\text{m}$) alors $|dy/t| \cong 10 \times |ydt/t^2|$.

Par conséquent, la densité d'atomes à un instant t donné, à l'intérieur d'un volume de détection $V = \Delta x \times \Delta y \times \Delta z$ moyennant les hypothèses restrictives énoncées plus haut, est reliée à la distribution de vitesse par :

$$N(t) \propto \frac{1}{V} \int_{\Delta x, \Delta y, \Delta z} F(v_x = 0, v_y = y/t, v_z = 0) \frac{dx}{t} \frac{dy}{t} \frac{dz}{t} \quad (4.20)$$

$$\text{soit } N(t) \propto \frac{1}{t^3} F(v_x = 0, v_y = y/t, v_z = 0)$$

Pour comparaison, la formule usuellement prise en compte est $N(t) \propto \frac{1}{t^4} F$ car le plus souvent le détecteur est suffisamment fin pour pouvoir écrire $ydt/t^2 \gg dy/t$.

Outre cette différence, une autre singularité apparaît : la situation correspondant à un optimum du signal VUV, comme on l'a vu au chapitre précédent et avant dans ce chapitre, est obtenue à une très faible distance de la surface de mercure ($h = 230 \mu\text{m}$), pour une surface de focalisation du laser excimère importante ($S \sim 1 \text{ mm}^2$), correspondant à une éjection de matière directionnelle et non pas isotrope.

C'est donc dans ces conditions que l'interprétation du signal de LIF pourrait fournir le plus d'informations utiles. Pour comparaison, les distances h considérées dans la littérature sont de plusieurs mm voire de plusieurs cm. Outre une impossibilité pratique de pouvoir réaliser l'expérience de LIF avec des hauteurs h aussi importantes dans notre cas, il est clair que l'information la plus utile pour la compréhension du phénomène d'amplification du VUV vient du signal enregistré pour $h = 230 \mu\text{m}$, qui correspond à la hauteur pour laquelle un signal VUV maximum est obtenu.

Or dans ces conditions nous ne sommes pas du tout en mesure de vérifier les première et deuxième hypothèses énoncées plus haut (source non ponctuelle, détecteur non ponctuel, distance source/détecteur plus petite que leurs dimensions respectives). En revanche, le temps de désorption (de l'ordre de la durée de l'impulsion laser, soit quelques ns) est toujours beaucoup plus petit que le temps de vol. On peut donc affirmer que la distribution à une date t donnée reflète la distribution de vitesse initiale, à condition bien sûr que les collisions ne soient pas trop importantes entre les espèces évaporées au cours de l'expansion, hypothèse qui comme on l'a vu n'est pas forcément vraie (mais qui reste acceptable tant que la vitesse mesurée est constante).

Un cadre naturel adapté à notre cas particulier (mais valable seulement dans le cas où le laser est largement défocalisé pour avoir une plume directive) est donc plutôt de considérer une distribution de vitesse à une dimension, c'est-à-dire avec une vitesse

quasi nulle selon x et z . Dans ce cas, la dépendance en $1/t^3$, qui peut s'interpréter comme traduisant la conservation de la quantité totale d'atomes à l'intérieur d'une sphère dont le rayon augmente linéairement avec le temps, est simplement remplacée par une dépendance en $1/t$.

$$N_{1D} \propto \frac{1}{t} F_{1D}(v_y = y/t) \quad (4.21)$$

Ceci est vrai si la dispersion de vitesse selon x et z est nulle. En regardant l'évolution de la forme de la plume (à partir des images LIF de la figure ci-dessous) on remarque que la plume est de forme « cylindrique » pour des temps $< 1 \mu\text{s}$ et grossièrement pour des hauteurs $< 1 \text{ mm}$, et qu'elle prend ensuite une forme plus évasée. Les images de LIF pour $h = 2 \text{ mm}$ et $t > 2 \mu\text{s}$ occupent ainsi tout le champ de la caméra. Dans ce dernier cas, on peut donc penser qu'un profil de type :

$$N(t) \propto \frac{1}{t^n} F(v_y = y/t) \quad (4.22)$$

Avec $1 < n < 3$ est *a priori* plus adapté. Quoiqu'il en soit, on voit sur la figure (4.39) qu'on ne peut pas espérer ajuster nos données avec un modèle simple sans être très prudent sur leur interprétation.

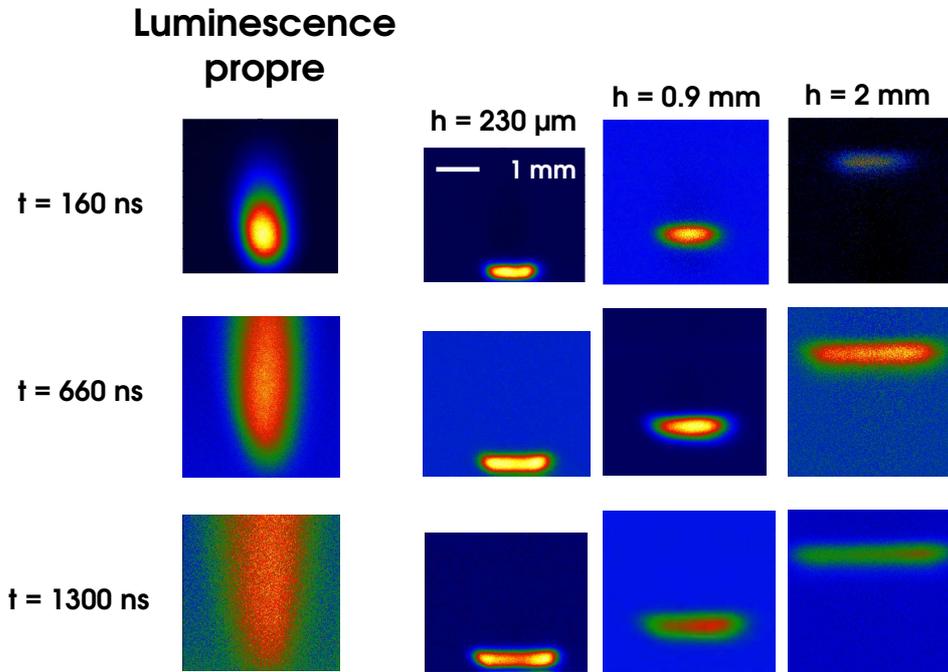


Figure 4.39 — Carte de la densité d'atomes de mercure neutres à l'état fondamental.

4.6.4 Profils « semi-maxwelliens » et « maxwelliens avec vitesse de dérive »

Lorsque les particules sont simplement évaporées de la surface (ce qui suppose une densité d'énergie très faible pour ne pas créer de plasma) et que les particules émises ne subissent pas de collisions entre elles, alors la distribution de vitesse est simplement une distribution de Maxwell-Boltzmann, à l'exception qu'il n'est pas possible pour les particules d'avoir une vitesse dirigée vers la surface. Si y désigne la direction de cette normale, la distribution est donc une « semi-maxwellienne » avec $v_y > 0$ [92] :

$$F_+(v_x, v_y, v_z) = 2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right) \quad (4.23)$$

avec $-\infty < v_x < +\infty$, $v_y > 0$, $-\infty < v_z < +\infty$. L'émission dans ce cas est isotrope. Kelly [92] a montré que ce profil correspond très rarement à des cas réels d'ablation car en réalité, les particules évaporées rentrent en collision entre elles. En pratique il suffit de pas plus de trois collisions par particule éjectée [93] pour que la statistique précédente cède sa place à une distribution de Maxwell « complète », mais exprimée dans le référentiel du centre de masse mobile se déplaçant à la vitesse v_K .

$$F_K(v_x, v_y, v_z) \propto \exp \left(-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + (v_y - v_K)^2 + v_z^2) \right) \quad (4.24)$$

Où v_K est la vitesse du centre de masse, dont on peut montrer qu'elle est proche de la vitesse du son [94]. Le terme « couche de Knudsen » désigne la fine couche (typiquement quelques μm à quelques centaines de μm) au sein de laquelle la statistique évolue de semi-maxwellienne à maxwellienne complète avec vitesse de dérive.

Cette distribution est appelée indifféremment « distribution de Maxwell avec vitesse de dérive » ou « distribution de Maxwell-Knudsen ». Sur un plan pratique, l'ajustement des données de temps de vol avec un profil de Maxwell-Knudsen donne de meilleurs résultats qu'une semi-maxwellienne, qui a tendance à surestimer la température [92]. Dans de nombreux cas cependant, il n'est pas possible d'ajuster les profils avec un simple profil de Maxwell-Knudsen. Dans des expériences d'ablation nanoseconde de métaux tels que le néodyme [89], le barium [95] ou encore le tantale [91], il a été observé des distributions plus larges, qu'il n'était pas possible d'ajuster avec un seul profil. Il a alors été suggéré que c'était là la signature de plusieurs espèces, par exemple des neutres issus d'ions s'étant recombinaés avec des électrons, et des neutres éjectés directement : les premiers sont plus rapides en raison de la répulsion coulombienne. Il est possible d'ajuster les données avec une combinaison de maxwelliennes ayant soit des températures différentes [95], soit des vitesses de dérive différentes [85], soit les deux [89], contribuant ainsi au profil total.

A l'inverse, nous signalons que d'autres auteurs et auteures ont observé avec des métaux, à des densités d'énergie importantes, des signatures de temps de vol « superthermiques », proches de distributions de vitesses que l'on rencontre dans des jets supersoniques : elles sont caractérisées par des profils piqués ayant des grandes vitesses (plusieurs km/s) mais des dispersions de vitesses très faibles [96].

En tenant compte des observations faites précédemment sur la géométrie de notre montage, nous chercherons donc naturellement à ajuster nos données avec un profil de vitesse unidimensionnel de type Maxwell-Knudsen :

$$N_{1D}(t) \propto \frac{y}{t} \exp\left(-\frac{m(y - v_K t)^2}{2k_B T t^2}\right) \quad (4.25)$$

4.6.5 Comparaison profil maxwellien/expérience

Une vitesse de l'ordre de 1 400 m/s correspond à la vitesse la plus probable d'une distribution maxwellienne de température $T = \frac{mv^2}{2k_B} = 24\,000$ K. Notons tout d'abord qu'aucun ajustement satisfaisant n'a été obtenu avec un seul profil de Maxwell-Knudsen 1D dont la température et la vitesse de dérive soient constantes pour les trois hauteurs considérées ici. Nous cherchons à obtenir tout d'abord le meilleur ajustement sur la courbe de LIF pour $h = 900 \mu\text{m}$ car comme on le voit sur la figure (4.39) :

1. La distance h étant égale à la taille transversale de la zone d'excitation, la plume n'a pas eu le temps de diverger ce qui rend l'hypothèse 1D pleinement valable.
2. La distance h est suffisamment grande pour pouvoir considérer que le faisceau laser de sonde est petit devant h et suffisamment éloigné de la couche de Knudsen.

Le meilleur ajustement est obtenu pour $h = 900 \mu\text{m}$ avec une température $T = 26\,000$ K (correspondant à une vitesse de 1 470 m/s) et une vitesse du centre de masse $v_K = 200$ m/s. L'accord entre la vitesse mesurée et la vitesse la plus probable de cette distribution donne une preuve assez claire que le plasma atteint lors de sa création un équilibre thermodynamique.

On note qu'un profil à 1D (avec une dépendance en $1/t$) est beaucoup plus à même de reproduire la très lente décroissance du signal qu'un profil classique en $1/t^3$, qui « redescend » beaucoup trop rapidement. On a représenté sur la même figure le meilleur ajustement obtenu avec un profil en $1/t^3$: il reproduit fidèlement la montée (pour les mêmes températures et vitesse de dérive) mais pas la « retombée ». Le caractère très directif de l'émission (imposé par une surface d'excitation grande qui rend le gradient de pression plus important selon y que selon x ou z) est donc correctement pris en compte par le modèle à 1D.

Une si faible vitesse du centre de masse montre qu'un ajustement convenable peut aussi être obtenu avec une simple semi-maxwellienne sans prise en compte de vitesse de dérive. Cette faible vitesse de dérive (beaucoup plus petite que la vitesse du son, qui est ici de l'ordre de $v_{son} = \sqrt{\gamma k_B T / m} = 1\,340$ m/s) est généralement interprétée comme la signature d'un grand nombre de collisions, tendant à redistribuer les vitesses autour d'une vitesse moyenne nulle [85]. C'est une indication de plus en faveur de notre interprétation de l'écart mesuré de vitesses entre les expériences de LIF et d'imagerie de la luminescence propre de la plume.

La confrontation de cette distribution de vitesse avec le profil LIF enregistré à $h = 2$ mm donne, comme attendu (voir la discussion au paragraphe précédent), des écarts liés au fait que le modèle 1D ne tient plus notamment pour la partie décroissante de

la courbe. On a représenté sur le même graphe ce que donnerait un profil 3D et on constate que la distribution de Maxwell choisie précédemment ($T = 26\,000\text{ K}$, $v_K = 200\text{ m/s}$) rend bien compte du maximum et de la montée. La géométrie du détecteur devrait être prise en compte soigneusement pour déterminer quelle fonction $N(t)$ décrit le mieux le profil de temps de vol étant donné une distribution de vitesse donnée ; un ajustement réalisé sur n à partir d'une loi du type (4.26) donne les meilleurs résultats pour $n = 2.2$:

$$N(t) \propto \frac{y}{t^n} \exp\left(-\frac{m(y - v_K t)^2}{2k_B T t^2}\right) \quad (4.26)$$

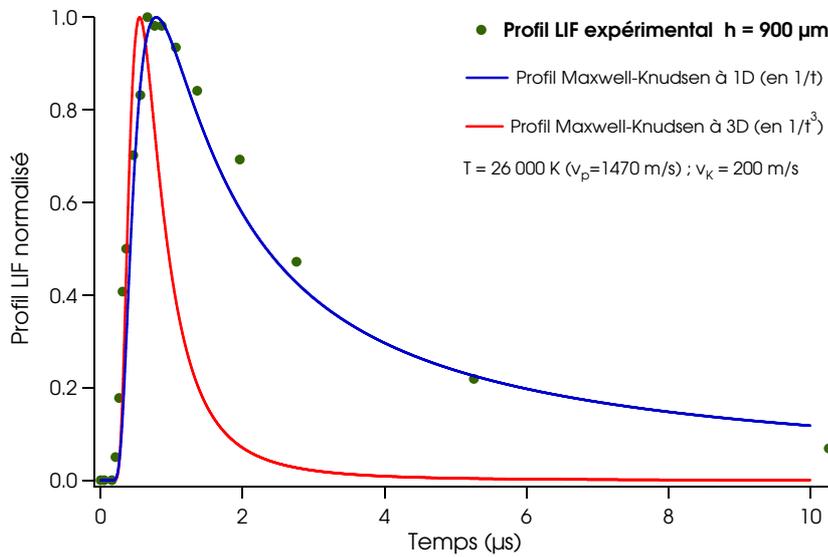


Figure 4.40 – Profil LIF expérimental pour $h = 900\ \mu\text{m}$ et ajustements avec des profils Maxwell-Knudsen en $1/t$ et en $1/t^3$.

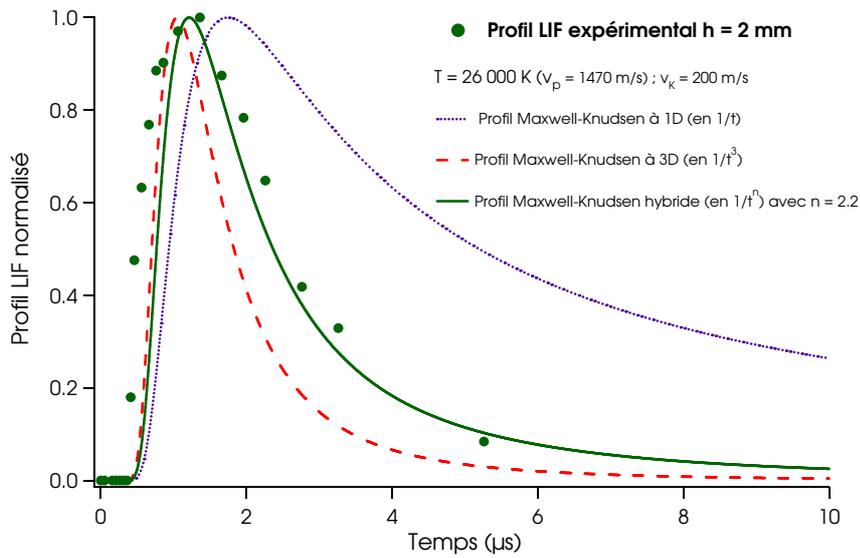


Figure 4.41 — Profil LIF expérimental pour $h = 2 \text{ mm}$ et ajustements avec des profils Maxwell-Knudsen en $1/t$, en $1/t^3$ et en $1/t^n$.

Enfin, nous avons tenté d'ajuster les données correspondant à $h = 230 \mu\text{m}$ avec cette distribution de vitesse ($T = 26\,000 \text{ K}$, $v_K = 200 \text{ m/s}$), nous obtenons les résultats suivants (voir figure (4.42)).

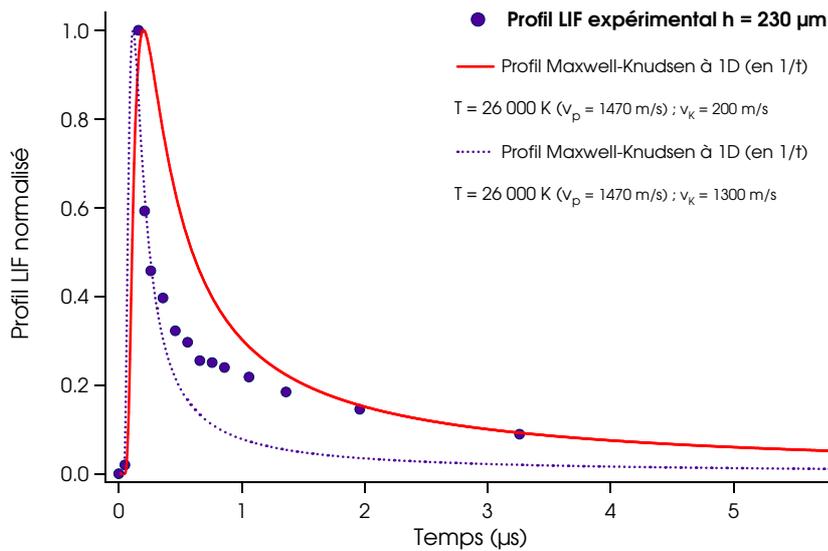


Figure 4.42 — Profil LIF expérimental pour $h = 230 \mu\text{m}$ et ajustements avec des profils Maxwell-Knudsen à 1D en $1/t$.

Si nous reproduisons sans surprise la position du maximum, on voit que cette distribution surestime la largeur de la distribution, alors qu'elle reproduit plutôt bien la lente descente. En examinant la figure (4.39), on constate que le faisceau laser est quasiment aussi large qu'il n'est haut par rapport à la surface : on aurait pu s'attendre au contraire à une distribution élargie intégrant les contributions de plusieurs classes de vitesses. De façon générale si l'on remet en cause des hypothèses évidemment un peu abusives (détecteur non ponctuel, trop proche etc.), on pourrait s'attendre à une distribution plus large du fait que le signal perçu n'est plus véritablement un reflet exact de la distribution de vitesse initiale.

Ce pic plus fin peut être interprété de deux manières :

1. Il peut suggérer la présence d'une ou plusieurs autres espèce(s) plus rapide(s), présente(s) uniquement aux faibles instants et pour des faibles hauteurs : on pense naturellement aux ions, que nous avons par ailleurs détectés à l'état excité dans ces conditions avec la spectrométrie d'émission non résolue en temps. Les ions sont plus rapides car des interactions coulombiennes à grande distance s'ajoutent aux interactions de faible portée habituelles. Une image simple consiste à dire que les ions vont plus vite en raison de leur répulsion coulombienne et du fait qu'ils sont « tirés » par les électrons, plus légers, qui sont partis avant eux [89]. Si nous les détectons par LIF c'est qu'ils se seraient recombinaés par un processus de « post-neutralisation » impliquant des collisions ion/électron. Cette hypothèse est développée par Wang *et al.* [89] et Dang *et al.* [85] pour l'interprétation de distribution de vitesse avec une composante rapide et une composante lente. Dang va plus loin en ajustant le profil avec deux maxwelliennes, l'une avec une vitesse de dérive $v \sim 1000$ m/s pour des ions, et l'autre avec une vitesse de dérive quasi-nulle pour les neutres émis directement.
2. Le temps de décroissance rapide rappelle la décroissance rapide des raies correspondant aux niveaux excités. Or il faut se rappeler que le signal de LIF mesuré ici provient de nombreux niveaux car l'atome de mercure porté dans l'état excité $7s^1S_0$ par le laser UV rentre en collision avec d'autres atomes pour venir peupler d'autres niveaux. Pour des durées supérieures à 200 ns, les espèces excitées ont complètement disparu et les collisions les plus probables impliquent un atome de Hg ($7s^1S_0$) avec un atome Hg à l'état fondamental Hg ($6s^1S_0$) ou éventuellement deux atomes Hg ($7s^1S_0$). Aux premiers instants de la plume et au voisinage de la surface, la densité d'espèces excitées est importante et le mercure est présent dans d'autres états excités. Il est donc raisonnable d'imaginer qu'on augmente le nombre de possibilités pour un atome porté dans l'état $7s^1S_0$ de peupler les autres niveaux, ce qui augmente l'émission de LIF qui n'est plus simplement proportionnelle à la densité d'atomes à l'état fondamental comme on l'a dit jusqu'ici, mais qui se trouve dépendre aussi de la densité d'atomes excités. Cette possibilité n'a pas pu être vérifiée, et ne se retrouve pas à notre connaissance dans la littérature, tant elle est spécifique à notre schéma expérimental. Une possibilité serait de filtrer le signal de LIF avec un filtre interférentiel à 407 nm pour n'isoler que la « simple » fluorescence issue du niveau $7s^1S_0$.

Une autre possibilité (dont nous reparlerons en conclusion du prochain chapitre) est la présence éventuelle de gouttelettes en bas de la plume qui pourraient être désorbées par le laser UV et conduire à un fort signal de LIF. Des investigations plus poussées sont nécessaires pour évaluer les contributions relatives de ces effets.

Le pic peut être très bien modélisé par une maxwellienne avec la même température $T = 26\,000$ K et une vitesse de centre de masse égale à la vitesse du son à cette température $v_{son} = \sqrt{\gamma k_B T / m} = 1\,340$ m/s, c'est-à-dire un profil de Maxwell-Knudsen théorique.

Tout en étant conscients des limites rencontrées ici pour interpréter ce profil, nous pouvons voir que le profil expérimental peut assez bien être décrit en combinant les deux distributions.

4.6.6 Conclusion

- Les mesures de temps de vol faites par la technique de luminescence induite par laser (LIF) résonnante à deux photons donnent une vitesse moyenne des espèces neutres à l'état fondamental de l'ordre de 1 500 m/s (pour une densité d'énergie incidente de 0.1 J/cm² et une surface d'irradiation de 1 mm²).
- Nous avons discuté de l'écart entre cette vitesse mesurée pour les atomes à l'état fondamental, et les vitesses déduites de l'observation de la luminescence propre de la plume en fonction du temps (deux à trois fois supérieures). Nous avons émis l'hypothèse de collisions importantes à la base de la plume qui raccourcissent le temps de vie des niveaux excités au voisinage de la surface. Cette explication est cohérente avec les images de plume qui montrent une zone sombre près de la surface.
- La confrontation du profil de temps de vol $N(t)$ avec une distribution de vitesse $F(v)$ de Maxwell ou de Maxwell-Knudsen (avec vitesse de dérive) nécessite l'emploi d'un modèle 1D qui rend mieux compte de l'aspect directif de l'émission de matière dans la plume ; ceci se traduit sur la fonction de temps de vol $N(t)$ par une dépendance en $1/t$ (en préfacteur du facteur de Boltzmann) plutôt qu'en $1/t^3$. Nous avons vérifié son adéquation pour des faibles hauteurs de faisceau ; pour des hauteurs plus grandes que 1 mm et des délais $> 1 \mu\text{s}$, la plume acquiert une dispersion latérale non négligeable et le modèle à 1D ne s'applique plus.
- Un très bon accord a été trouvé pour les mesures de LIF effectuées à une hauteur $h = 900 \mu\text{m}$ de la surface de mercure, entre expérience et un profil de Maxwell à une température $T = 26\,000$ K, et une vitesse de dérive très faible (200 m/s). On peut donc conclure que nous sommes donc dans un régime d'ablation thermique, avec une température bien définie. Ceci nous donne une estimation de la température initiale de la plume, avant la phase d'expansion adiabatique.
- Le profil de temps de vol pour un faisceau de sonde rasant la surface ($h = 230 \mu\text{m}$) est difficile à interpréter tant les conditions expérimentales s'écartent des hypothèses devant être vérifiées pour des expériences de temps de vol. Le caractère très piqué de la distribution de vitesse pourrait être la signature d'espèces plus rapides présentes uniquement dans cette zone de la plume, comme des ions ayant

subi une « post-neutralisation », ou bien refléter le fait que le signal de LIF découle de nombreuses collisions impliquant des espèces excitées qui sont par nature plus nombreuses aux premiers instants de la vie de la plume.

Nous allons utiliser ces conclusions pour tenter de mieux comprendre, au prochain chapitre, pourquoi dans notre expérience, le gain VUV optimal est obtenu seulement pour des délais $> 0.7 \mu\text{s}$ alors que la hauteur optimale du faisceau n'est que de l'ordre de $200 \mu\text{m}$, autrement dit pourquoi le signal VUV optimal n'est pas obtenu simplement quand la densité atomique est maximale.

4.7 Estimation du nombre d'atomes dans la plume

Il est important de connaître, à l'instant où a lieu l'interaction non linéaire, le profil de densité des atomes neutres participant au processus. Alors que le profil relatif de distribution des atomes dans la plume est relativement simple à obtenir (nous présenterons sa mesure par deux méthodes différentes), il est en revanche beaucoup plus délicat d'estimer de façon absolue le nombre d'atomes de mercure présents à un instant donné et à un endroit donné de la plume. Après avoir exposé brièvement les techniques qui sont généralement employées pour estimer cette quantité, nous présenterons une technique basée sur le mélange à quatre ondes avec des faisceaux collimatés. Nous parviendrons ainsi à une densité absolue qui permet de « donner une échelle » aux courbes de LIF précédentes : nous accédons ainsi à une sorte de cartographie absolue, dans le temps et dans l'espace, du nombre d'atomes présents dans la plume.

4.7.1 Mesure du profil de densité d'atomes de mercure

Nous n'exposons ici que les résultats les plus intéressants par rapport à la génération de VUV, c'est-à-dire pour les paramètres expérimentaux suivants (voir le chapitre précédent) : $\Delta f = 15 \text{ mm}$ et une énergie du laser excimère $E_{exc} = 1 \text{ mJ}$. Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer ce profil :

1. Une **coupe longitudinale** (c'est-à-dire selon la direction de propagation des faisceaux z , voir figure (4.43)) peut être obtenue à partir des images de LIF (voir paragraphe précédent) : elles donnent directement le profil de densité à condition que la réabsorption des raies émises par la plume ne soit pas trop forte (condition de plasma « optiquement mince »), et que le paramètre confocal du laser soit très grand devant la dimension de la plume (ce qui est largement vérifié ici, $b = 3.6 \text{ cm}$). Le petit creux apparaissant dans les images de LIF est la signature d'une réabsorption des raies, le plasma n'étant plus exactement optiquement mince au centre.
2. Une **coupe transversale** (dans la direction horizontale x perpendiculaire à la direction de propagation, voir figure (4.43)) peut être obtenue en mesurant l'intensité du rayonnement VUV tout en balayant transversalement la position de la plume. Nous avons vérifié que le profil est le même indépendamment des intensi-

tés des faisceaux UV et rouge. La résolution axiale de cette méthode est limitée par la taille des faisceaux, ici $120 \mu\text{m}$ de diamètre.

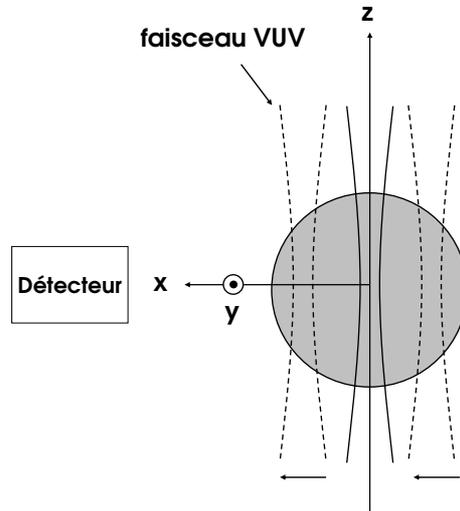


Figure 4.43 – Une coupe transverse du profil de densité d'atomes de mercure est obtenue en déplaçant le faisceau VUV selon l'axe x (en tirets) et une coupe longitudinale est obtenue selon l'axe z . La plume est vue de dessus (selon y) et le détecteur est dans la direction x .

En toute rigueur ce dernier signal est proportionnel à N^2 tandis que la signal de LIF varie comme N . La différence sera peu perceptible pour des profils de densité plats.

Les résultats des deux mesures apparaissent à la figure (4.44). Les deux profils concordent exactement. On pouvait s'y attendre étant donnée la symétrie de révolution de la plume (générée par une lentille sphérique.) La densité paraît plate sur 0.8 mm , et a une largeur à mi-hauteur de 1 mm . C'est aussi la taille de la zone d'irradiation, traduisant une fois de plus le caractère monodimensionnel de l'expansion.

Ce profil peut être parfaitement ajusté par une somme de deux fonctions sigmoïdes de la forme :

$$LIF(z) = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{z_1 - z}{d}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{z_2 - z}{d}\right)} \quad (4.27)$$

Avec $z_1 = 0.5 \text{ mm}$, $z_2 = -0.5 \text{ mm}$ et $d = 0.058 \text{ mm}$. Ainsi la largeur du profil est donnée par $z_2 - z_1$, quant au paramètre d il définit la « raideur » des flancs. Cherchons maintenant à estimer de façon absolue la densité d'atomes.

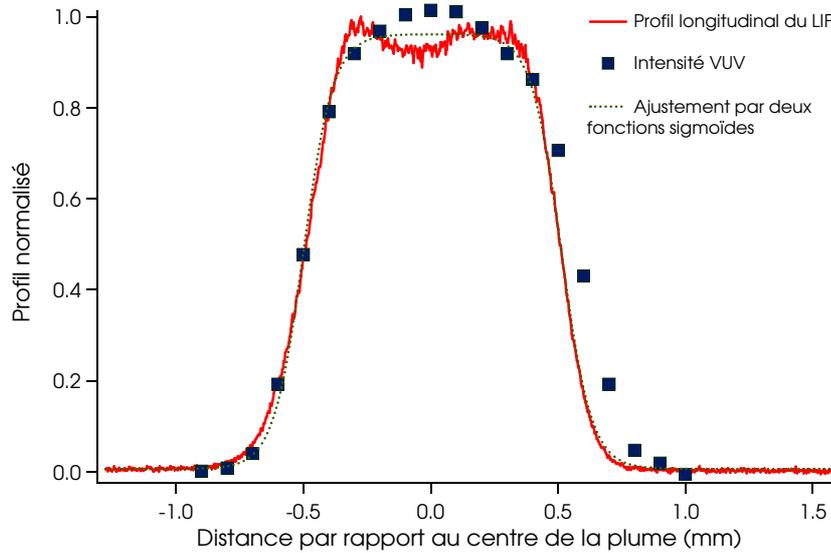


Figure 4.44 — Profil normalisé de densité atomique dans la plume, à une hauteur $h = 230 \mu\text{m}$, pour un délai $t = 0.7 \mu\text{s}$ après l'impulsion laser. Traits pleins : coupe longitudinale (le long de la direction de propagation) obtenue d'après le profil de LIF ; carrés : coupe transverse obtenue d'après la variation du signal VUV avec le déplacement latéral de la plume (dans la direction perpendiculaire à la propagation des faisceaux).

4.7.2 Méthodes existantes pour l'estimation de la densité d'atomes d'un plasma

Les méthodes de densité absolue sont toujours complexes à mettre en œuvre car elles nécessitent une connaissance précise de données atomiques (sections efficaces d'absorption, largeurs spectrales etc.) dont certaines (comme la largeur spectrale) dépendent de l'environnement. Nous présentons ici un bref aperçu des méthodes existantes.

Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption est basée sur l'excitation des espèces du plasma par une source d'irradiation (autre que le faisceau laser d'ablation) et peut être appliquée pendant et après la phase plasma [97, 98, 99]. L'intensité spectrale transmise en fonction de l'intensité spectrale incidente est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (4.28)$$

où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ et L la longueur du milieu absorbant. Dans le cas du mercure, nous pouvons utiliser la raie d'absorption à 253.7 nm qui relie le niveau fondamental $6s \ ^1S_0$ au niveau excité $6p \ ^3P_1$. Cependant, cela suppose de très bien connaître la largeur spectrale de la source utilisée et des raies

excitées du mercure. Dans notre cas, la détermination de la section efficace d'absorption du niveau $7s\ ^1S_0$ du mercure est rendue délicate par le fait qu'il existe sept isotopes différents dont la largeur spectrale dépend de la pression qui est inconnue. De plus les lampes à mercures (à hautes pressions) ont des raies larges. On peut en revanche imaginer de faire une mesure relative en comparant l'absorption avec celle d'une cuve homogène thermostatée, car la pression de vapeur saturante est bien connue. C'est une mesure toutefois délicate à mettre en œuvre.

Fluorescence induite par laser

La spectroscopie de fluorescence induite par laser est basée sur l'absorption résonnante des photons par des particules en phase vapeur qui passent d'un état $|0\rangle$ vers un état supérieur $|i\rangle$. Les photons sont fournis par un laser accordable qui est réglé à la fréquence de résonance de la transition $|0\rangle \rightarrow |i\rangle$. La densité de population de l'état supérieur N_i ainsi augmentée se réduit par émission spontanée et par émission stimulée. Par rapport à la spectroscopie d'émission qui permet de détecter des particules excitées, la spectroscopie de fluorescence induite par laser est particulièrement bien adaptée dans notre cas où nous cherchons à connaître la densité d'atomes à l'état fondamental [97, 98], la seule qui participe directement à la génération de rayonnement VUV au moment de l'interaction non linéaire. En régime non-saturé ou d'excitation linéaire, la densité de population de l'état excité reste très faible par rapport à l'état fondamental $N_i \ll N_0$ et le taux d'émission stimulée peut être négligé par rapport au taux radiatif. Dans le cas le plus simple où le milieu est optiquement mince on montre que le signal de fluorescence est proportionnel à la densité de population de l'état fondamental.

Malheureusement dans notre cas l'observation directe de la lumière émise après absorption de deux photons UV à 313 nm ne nous permet pas de remonter facilement au nombre d'atomes qui étaient dans l'état fondamental dans le volume d'interaction non linéaire. En effet on a vu que les raies que nous observons ne proviennent pas directement du niveau $7s\ ^1S_0$ (niveau peuplé par l'absorption des deux photons UV à 313 nm) mais en grande partie du niveau $7s\ ^3S_1$ peuplé par collisions avec d'autres niveaux. Ceci conduit à un système d'équations couplées, régissant l'évolution des différentes populations des niveaux mis en jeu, devenant vite compliqué [43]. De plus, ces techniques basées sur la mesure d'une émission lumineuse se heurtent souvent à des problèmes de photométrie qui ne sont jamais simples (maîtrise de l'angle solide de détection, sensibilité du capteur etc.).

Méthodes interférométriques

Ces méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la densité d'un plasma. Schittenhelm *et al.* [100] ont construit un interféromètre de Michelson pour sonder la plume. La distribution spatiale et temporelle de l'indice de réfraction est calculée à partir des figures d'interférences. La détermination absolue de la densité atomique est théoriquement possible mais en pratique très difficile car l'indice de réfraction dépend à la fois de la densité des électrons et de la densité des atomes neutres.

Autres méthodes

Enfin citons les méthodes de détection directe qui consistent à peser l'échantillon avant et après l'ablation à l'aide de balances sensibles ou de mesurer le volume du cratère formé après ablation laser (dans le cas des cibles solides). Pour la quantité totale de matière ablatée, Chaléard *et al.* [101] ont mis en place deux diagnostics. Le premier est un microphone placé dans l'air ambiant à une dizaine de centimètres du plasma qui mesure l'onde acoustique émise par la quantité de matière vaporisée en surpression par rapport à l'atmosphère. Le deuxième est un profilomètre basé sur le principe d'interférométrie en lumière blanche qui permet de mesurer les volumes de cratères formés dans le matériau après ablation. Ces méthodes ne sont guère adaptées à des cibles liquides comme le mercure.

Toutes ces méthodes traditionnelles étant délicates à mettre en place, nous avons estimé cette densité en utilisant le phénomène de mélange à quatre ondes directement, mais dans une géométrie très simplifiée dans laquelle aucun effet de saturation n'intervient.

4.7.3 Estimation de la densité absolue par mélange à quatre ondes en faisceaux collimatés

Dans notre cas, nous cherchons une technique qui nous permette de faire une mesure relative par rapport à la densité de mercure à température ambiante qui est parfaitement connue puisqu'elle est donnée par la pression de vapeur saturante à température ambiante. Face à la difficulté technique d'estimer facilement la densité absolue d'atomes de mercure dans la plume avec les méthodes présentées ci-dessus, nous avons opté pour une technique utilisant directement le processus non linéaire de mélange à quatre ondes décrit au chapitre précédent. L'idée est de comparer les signaux obtenus avec et sans plume d'ablation pour en déduire la densité par un modèle simple. Cela demande de simplifier au maximum les conditions expérimentales par rapport à celles exposées au chapitre précédent ; nous emploierons pour cela des faisceaux collimatés, d'une part parce que la modélisation est simple et d'autre part parce qu'ils sont associés à des densités d'énergie très faibles qui suppriment tout effet de saturation.

Grâce à un système afocal situé en sortie du laser à colorant, un faisceau collimaté de diamètre 1 mm est envoyé dans la cuve à mercure, rasant la surface. La distance de Rayleigh est $z_R = \pi w^2 / \lambda = 2.5$ m (pour $\lambda = 313$ nm), ce qui valide l'hypothèse des faisceaux parallèles dans une cuve de 30 cm de long.

On peut vérifier d'après les signaux de LIF enregistrés pour des hauteurs $h = 230$ μm et $h = 900$ μm (voir figure (4.39)) que la densité atomique est à peu près constante pour ces deux hauteurs, ainsi que la taille de la zone luminescente. Cela permet d'affirmer que la densité sondée par un faisceau de 1 mm de diamètre est à peu près constante. Nous avons ensuite mesuré le gain VUV dans ces conditions (où les énergies VUV absolues obtenues sont très faibles, de l'ordre du nJ, en raison bien sûr des faibles densités d'énergie sur les faisceaux fondamentaux). La figure (4.45) montre les résultats obtenus. On obtient un gain de 5 ± 1 , avec une absence de saturation prouvée par une dépendance claire du signal VUV avec le carré de la puissance UV.

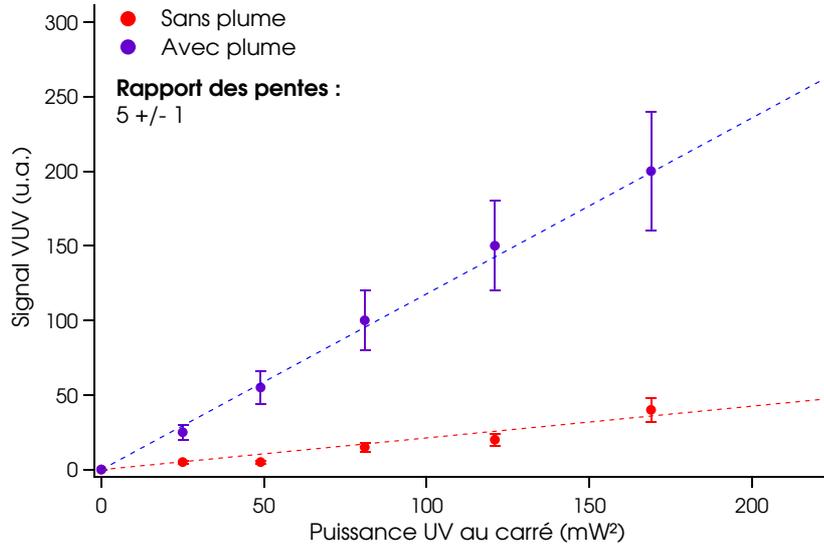


Figure 4.45 — Signal VUV obtenu avec et sans plume montrant l'absence de saturation par une dépendance linéaire avec le carré de la puissance UV.

Nous allons maintenant confronter ce résultat avec un modèle simple (issu de la théorie présentée au chapitre 2) de génération de VUV avec des faisceaux collimatés. Nous prenons comme profil de densité un profil comme ceci, paramétré par S_p qui représente la densité d'atomes normalisée au centre de la plume :

$$S(z) = 1 + (S_p - 1) \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{z_1 - z}{d}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{z_2 - z}{d}\right)} \right] \quad (4.29)$$

La condition $S_p = 1$ correspond à $N(z) = N_0$ (densité d'atomes dans la vapeur saturante à température ambiante), c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de plume. En dehors de tout effet de saturation, le rapport des pentes mesurées sur la figure (4.45) est égal au rapport des fonctions d'accord de phase F :

$$Gain = \frac{\left| \int_0^L S(z) e^{-i\Delta k_0(\sigma) \int_{-\infty}^z S(z') dz'} dz \right|^2}{\left| \int_0^L e^{-i\Delta k_0(\sigma) z} dz \right|^2} \quad (4.30)$$

Le dénominateur représente la fonction F pour $S_p = 1$. Nous avons calculé numériquement cette intégrale, en incorporant le profil $S(z)$ ci-dessus, pour la longueur d'onde correspondant à la résonance à deux photons soit $\lambda = 625.702$ nm. Nous négligeons également l'absorption de la transition 6s-9p (qui intervient légèrement comme nous le montrerons au prochain chapitre, mais qui n'a aucune influence ici). Comme attendu, le comportement avec S_p est sinusoïdal, en vertu du fait que le désaccord de phase du mercure à cette longueur d'onde n'est pas nul (mais légèrement positif). Le premier

maximum de la sinusoïde peut se retrouver de manière analytique en écrivant que le signal VUV sera maximum pour : $\int \Delta k(z) dz = \pi$, ce qui s'écrit :

$$[\Delta k_0(L - p) + S_p \Delta k_0 p] = \pi \quad (4.31)$$

où p représente la largeur de la plume idéalisée comme un profil carré ($p = 1$ mm), soit :

$$S_p = 1 - \frac{L}{p} + \frac{\pi}{p \Delta k_0} \approx \frac{\pi}{p \Delta k_0} \quad (4.32)$$

Cette relation illustre à quel point le maximum dépend du désaccord de phase à température ambiante. Ce dernier dépend des forces d'oscillateur f , et plus particulièrement de la force d'oscillateur de la transition $6s^1S_0 \rightarrow 9p^1P_1$ (que nous noterons dans la suite de manière abrégée 6s-9p) qui est la transition autorisée à un photon la plus proche. La figure (4.46) donne le gain théorique en fonction de S_p pour deux valeurs de forces d'oscillateur f trouvées dans la littérature (mesurées par deux méthodes différentes) [102, 14]³.

Les valeurs $S_{p,max}$ données par le calcul numérique sont très proches des valeurs calculées avec la formule analytique ci-dessus : pour $f = 0.07$, on obtient $\Delta k_0 = 6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et $S_{p,max} = 4900$; pour $f = 0.04$, on obtient $\Delta k_0 = 2.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et $S_{p,max} = 11000$.

Ceci correspond, respectivement, à des densités atomiques de $2.2 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ et $5 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$.

La méthode consistant à vouloir déduire une densité atomique du gain sur le signal VUV (rapport signal avec et sans plume) semble *a priori* mauvaise car le gain dépend de façon périodique de la densité, avec une période qui de plus est très sensible aux valeurs supposées connues des forces d'oscillateur. Cela dit, avec quelques arguments physiques il est possible d'éliminer des solutions invraisemblables pour resserrer la recherche de solutions vers les faibles valeurs S_p , où les courbes sont moins sensibles aux forces d'oscillateur. Nous partons pour cela de l'estimation du nombre d'atomes éjectés par pulse : de l'ordre de 10^{15} (paragraphe (4.2.6)). L'étude du LIF (menée au paragraphe précédent) a montré que pour un délai compris entre 0.7 et 1 μs , la plume a une forme colonnaire dont les dimensions sont, très grossièrement, de l'ordre de $3 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$. En assimilant cela à un parallélépipède, et en supposant que la densité est constante à l'intérieur, cela nous permet d'obtenir une idée de l'ordre de grandeur à attendre pour la densité :

$$N \sim \frac{10^{15}}{0.3 \times 0.1 \times 0.1} \simeq 3.3 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$$

Ce qui correspond à un paramètre de densité normalisé autour de $S_p = N/N_0 = 7300$ intermédiaire entre ceux estimés plus haut pour le premier maximum du gain théorique. Cette densité estimée représente par ailleurs une borne supérieure. En effet,

3. Nous avons exclu la valeur $f = 0.115$, vraiment élevée, mesurée par Skerbele *et al.* [103] dans un papier antérieur et qui semble controversée [102].

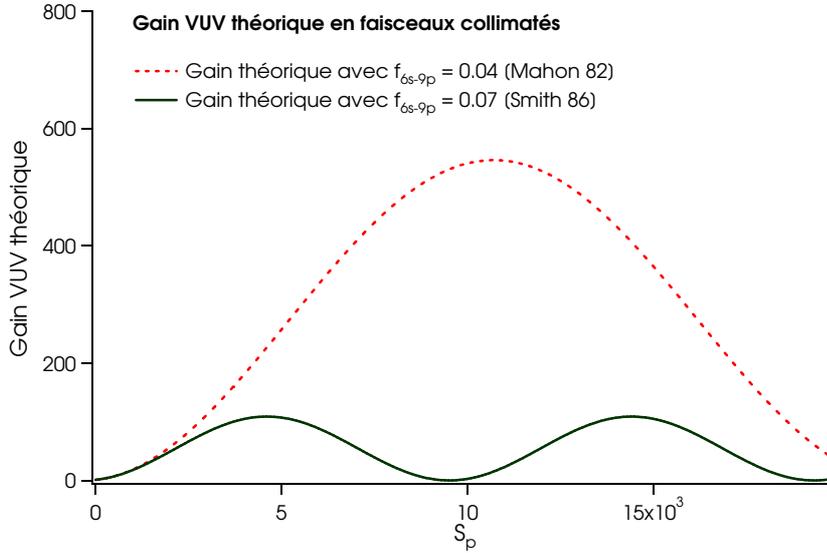


Figure 4.46 — Gain VUV théorique en faisceaux collimatés en fonction de la densité d'atomes normalisée au centre de la plume avec $f_{6s-9p} = 0.04$ [14] et $f_{6s-9p} = 0.07$ [102].

tous les atomes vaporisés ne se retrouvent pas dans la plume au moment de l'interaction sous forme d'atomes neutres (les atomes ayant acquis suite à des collisions des vitesses négatives, c'est-à-dire avec un vecteur vitesse orienté vers la surface, sont perdus). Nous ne conservons donc comme valeurs possibles du paramètre S_p que les valeurs les plus faibles.

Nous obtenons par résolution graphique un gain $G = 5 \pm 1$ pour un paramètre S_p tel que $300 < S_p < 440$, ou $S_p \sim 375 \pm 70$ (figure (4.47)).

La densité d'atomes dans la plume de mercure au moment de l'interaction non linéaire (à $t \sim 0.7 \mu s$) est donc de :

$$\boxed{N = S_p N_0 = (1.7 \pm 0.3) 10^{16} \text{ at/cm}^3}$$

Avec $N_0 = 4.52 \times 10^{13} \text{ at/cm}^3$. Ceci représente la densité que l'on aurait si la zone réduite correspondant à la plume d'ablation était chauffée à une température de $(110 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

Cette valeur est comparable aux densités atomiques obtenues dans les heat pipes (généralement de quelques cm, sauf pour Muller *et al.* [18] pour lequel la longueur du heat pipe est de 1.1 m) où les températures varient généralement entre $130 \text{ }^\circ\text{C}$ [22, 13] et $220 \text{ }^\circ\text{C}$ [18, 19] conduisant à des densités comprises entre 2.5×10^{16} et $6.3 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$.

Il est pertinent de comparer notre résultat avec celui de Hector *et al.* [23] qui utilisent un jet supersonique de mercure dont les dimensions sont proches des dimensions de notre plume d'ablation. Avec ce jet, plus directif que la plume, ils obtiennent une densité de l'ordre de 10^{17} at/cm^3 dans le volume confocal.

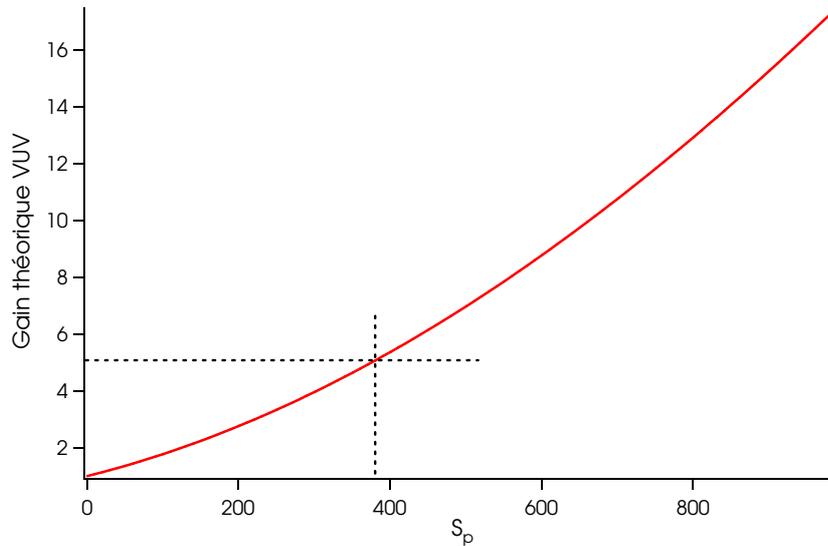


Figure 4.47 – Gain VUV théorique en faisceaux collimatés en fonction de S_p . Par résolution graphique, on tire $S_p = 375$, densité relative de la plume pour $\Delta t = 0.7 \mu s$.

4.7.4 Conclusion

Nous avons mesuré le profil de densité relatif avec deux techniques différentes : nous obtenons deux résultats concordants qui indiquent que la distribution d'atomes est relativement plate sur une distance égale à la dimension du faisceau d'irradiation. Nous avons ensuite estimé la **densité absolue** d'atomes neutres présents dans la plume d'ablation, à un instant donné, en comparant l'intensité du signal VUV généré avec et sans plume, dans une situation hors de toute saturation et simple à modéliser : le cas des faisceaux collimatés. Nous avons pu ainsi en déduire une densité de l'ordre de 1.7×10^{16} at/cm³, environ 1 μs après création du plasma. Cette donnée permet d'attribuer une échelle de densité aux images de LIF et ainsi accéder à une cartographie complète, tant temporelle que spatiale, de la densité atomique dans la plume. Cette densité est du même ordre de grandeur, voire légèrement inférieure à ce que l'on peut obtenir dans des heat pipes. Notre étude a été limitée ici par la gamme d'énergies accessibles avec le laser ArF, mais il semble toutefois clair que l'écrantage plasma joue un rôle limitant et ne permette pas d'accéder à des densités plus élevées que quelques 10^{16} at/cm³.

4.8 Conclusion du chapitre

Grâce aux expériences d'imagerie et de spectroscopie résolues en temps, nous avons pu caractériser entièrement la plume d'ablation de mercure en forme et en densité.

Une description simple du chauffage par laser de la surface de mercure nous a permis d'estimer la température de surface à quelques centaines de degrés et le nombre d'atomes vaporisés par impulsion comme étant de l'ordre de 10^{15} .

Les spectres résolus en temps montrent qu'il n'y a plus d'espèce excitée dans la plume après quelques centaines de ns et que les ions sont détectables uniquement près de la surface (après quoi ils se sont recombines) et pour des densités d'excitation élevées. Ces spectres ne nous permettent pas d'estimer facilement la température de la plume que ce soit par comparaison avec le spectre d'émissivité du corps noir (évolution de la température trop rapide dans les premières ns et émission dans l'UV coupée par les optiques) ou par la méthode des diagrammes de Boltzmann (pas suffisamment de niveaux émetteurs d'énergie différente). Une température d'environ 8 500 K a toutefois pu être estimée avec la dernière méthode.

Les photographies de la luminescence propre de la plume montrent une expansion libre dans le vide alors que l'expansion dans l'argon est décomposée en quatre étapes : expansion libre suivie d'une expansion décrite par un modèle d'onde de choc puis un modèle de forces de viscosité et enfin la diffusion des atomes de mercure dans l'argon. Ces images nous ont permis d'estimer la vitesse du front avant de la plume et du maximum de la luminescence (centre de masse). Dans le vide, nous avons mesuré une vitesse du centre de masse de l'ordre de 2 000 m/s et une vitesse du front avant comprise entre 4 000 et 6 000 m/s selon la densité d'énergie du laser de vaporisation. Dans l'argon, nous avons mesuré une vitesse du front avant de la plume de seulement 30 m/s pour $\Delta f = 15$ mm et nulle au bout de quelques μ s pour $\Delta f = 0$.

Nous avons tiré profit de l'absorption à deux photons UV ($6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$) pour obtenir un signal de fluorescence qui est relié, en première approximation, à la densité d'atomes de mercure à l'état fondamental. Nous avons utilisé ce signal pour mesurer la vitesse des atomes à l'état fondamental dans les conditions expérimentales optimales dans le vide (surface d'irradiation $S = 1$ mm²). Nous avons obtenu la vitesse la plus probable de la distribution : 1 500 m/s. Nous avons commenté l'écart entre cette vitesse mesurée par LIF et la vitesse mesurée en suivant le maximum de la luminescence propre : nous l'avons attribué à une extinction de luminescence en bas de la plume qui déplace le maximum de la luminescence propre vers le haut.

Nous avons ensuite comparé les profils de temps de vol avec une distribution de vitesse de type maxwellienne avec vitesse de dérive (appelée distribution de Maxwell-Knudsen). L'emploi d'un modèle 1D rend mieux compte de l'aspect directif de l'émission de matière dans la plume. Ceci se traduit par une fonction de temps de vol $N(t)$ en $1/t$ plutôt qu'en $1/t^3$ pour des hauteurs de faisceau inférieures à 1 mm. Pour des hauteurs plus grandes, la plume acquiert une dispersion latérale non négligeable et la fonction de temps de vol $N(t)$ est décrite par une dépendance en $1/t^n$ (avec $1 < n < 3$).

Nous avons enfin cherché à mesurer le profil de densité absolue d'atomes de mercure, une quantité indispensable pour l'optimisation de la source. Nous avons d'abord mesuré un profil relatif puis estimé la densité absolue en comparant les signaux VUV

obtenus avec et sans plume dans une configuration supprimant tout effet de saturation et connaissant la taille de la plume. Nous avons mesuré une densité d'atomes à l'état fondamental de l'ordre de 10^{16} at/cm³, environ 1 μ s après création du plasma (correspondant au délai optimal).

Dans le chapitre qui suit, nous ferons le lien entre les observations expérimentales brutes présentées au chapitre précédent et les caractérisations menées sur la plume d'ablation de ce chapitre.

Chapitre 5

Discussion

5.1 Introduction

Dans le chapitre 3 nous avons présenté les résultats obtenus sur l'évolution de l'énergie VUV en fonction des paramètres de la source et de la plume de vaporisation. Nous avons montré que, dans le vide et pour des énergies visible et UV de l'ordre de 3 et 2 mJ respectivement, la plus grande énergie VUV est obtenue lorsque le faisceau du laser ArF est focalisé sur une surface de 1 mm², lorsque les faisceaux visible et UV passent à une hauteur d'environ 230 μm par rapport à la surface du mercure et lorsque que le délai entre l'impulsion du laser ArF et les impulsions des faisceaux visible et UV est de l'ordre de la μs.

Dans le chapitre précédent, à l'aide d'expériences de spectroscopie et d'imagerie résolues en temps, nous avons pu caractériser la plume d'ablation. A partir de l'étude de la luminescence propre de la plume et du LIF, nous avons pu mesurer la vitesse des espèces excitées et fondamentales, la température ainsi que la densité d'atomes à l'état fondamental (notamment au moment de l'interaction non linéaire pour un délai de 0.7 μs).

Le but de ce chapitre est donc de faire le lien entre les observations expérimentales brutes présentées au chapitre 3 et les caractérisations menées sur la plume d'ablation au chapitre précédent. Nous cherchons à répondre aux questions suivantes : Peut-on mieux comprendre les paramètres optimaux déterminés au chapitre 3 avec ce que l'on sait à présent sur la plume d'ablation ? Y-a-t'il un lien direct entre la densité d'atomes à l'état fondamental (donnée par le signal de LIF) et le maximum de l'énergie VUV ? Comment expliquer le phénomène de délai optimal pour le VUV ? Nous avons également vu au chapitre 3 (paragraphe (3.6.4)) que le gain VUV plafonne à une valeur de 6 avec l'énergie excimère. Peut-on attribuer cela à des modifications d'accord de phase en présence de la plume ?

Dans un premier temps, en s'appuyant sur des simulations numériques, nous allons voir comment la plume modifie les conditions d'accord de phase. Nous discuterons également des effets observés sur la résonance à deux photons $6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$ mais

aussi sur la résonance à trois photons $6s\ ^1S_0 \rightarrow 9p\ ^1P_1$ qui conduit à une deuxième raie VUV à 125.056 nm différente de celle que l'on a étudiée jusqu'à maintenant. Dans un deuxième temps, nous présenterons l'évolution de l'énergie VUV en fonction de l'intensité du signal de LIF pour les trois hauteurs d'intérêt $h_1 = 230\ \mu\text{m}$, $h_2 = 900\ \mu\text{m}$ et $h_3 = 2\ \text{mm}$.

5.2 Influence de la plume d'ablation sur les conditions d'accord de phase

Dans cette partie, nous allons examiner comment la présence de la plume d'ablation modifie les conditions d'accord de phase. Nous verrons que le désaccord de phase optimal n'est plus nécessairement négatif, comme cela est le cas pour un processus somme de fréquences dans une configuration où les faisceaux sont focalisés dans un milieu homogène. Le changement des conditions d'accord de phase sera mis en évidence expérimentalement grâce à l'évolution du signal VUV avec la fréquence lorsque la longueur d'onde des faisceaux fondamentaux est accordée au voisinage de la résonance à trois photons 6s-9p.

5.2.1 Notations

Nous reprenons les notations développées au chapitre 2. Nous rappelons que :

- $S(z)$ désigne le profil de densité d'atomes de mercure dans la cuve, normalisé à la densité N_0 de la vapeur saturante à $T = 20\ ^\circ\text{C}$. La densité maximale, au centre du profil, est notée S_p . Son profil a été mesuré précisément (voir chapitre précédent) et est bien décrit par une somme de deux fonctions sigmoïdes.
- Δk_0 représente le désaccord de phase calculé pour $N = N_0$ (à température ambiante) ; il ne dépend que des longueurs d'onde impliquées et de la population ρ_{6s} de l'état fondamental.
- L désigne la longueur totale de la cuve, b le paramètre confocal des faisceaux, p la largeur de la plume.
- ρ_{6s} désigne la population de l'état fondamental.

Nous allons considérer dans cette partie deux émissions possibles VUV : la première, que nous avons considérée jusqu'ici, quand le laser UV est accordé sur la résonance à deux photons $6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$, et l'autre quand le processus est résonnant à trois photons : l'énergie du photon VUV correspond alors à une transition $6s\ ^1S_0 \rightarrow 9p\ ^1P_1$.

Puisque cette dernière transition est autorisée, elle correspond à une forte réabsorption du photon VUV à la résonance. Pour décrire convenablement la physique associée, nous incluons un terme d'amortissement non seulement dans l'expression de la susceptibilité non linéaire (nous l'avons introduit dans l'expression du $\chi^{(3)}$ au chapitre 2 sous la forme γ_{9p}), mais aussi dans l'expression de l'indice. En effet, il suffit pour tenir compte de la réabsorption de rajouter une partie imaginaire à l'indice. Nous introduisons donc ce paramètre γ_{9p} , égal à la largeur de la transition 6s-9p en cm^{-1} . Nous prendrons donc

pour l'indice, une expression tenant compte de ce terme :

$$\frac{n(\sigma) - 1}{N_{Hg}} = \frac{r_e}{2\pi} \left[\frac{\rho_{6s} f_{6s-9p}}{(\sigma_{6s-9p} + i\gamma_{9p})^2 - \sigma^2} + \sum_{m,n \neq 9p} \frac{\rho(m) f_{mn}}{\sigma_{mn}^2 - \sigma^2} \right] \quad (5.1)$$

où f_{6s-9p} désigne la force d'oscillateur de la transition et $\sigma_{6s-9p} = 79\,964.100 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.2 Expression de la fonction d'accord de phase dans le cas de faisceaux gaussiens focalisés dans une plume d'ablation

Nous avons établi au chapitre 2 l'expression de la fonction d'accord de phase pour un profil quelconque de densité $S(z)$, et des faisceaux focalisés (avec un waist situé en $z = z_0$ et un paramètre confocal b identique pour tous les faisceaux). Nous étudierons le cas où les faisceaux sont focalisés au centre de la plume, c'est-à-dire en $z_0 = L/2$ et le profil $S(z)$ est centré en $L/2$. La fonction d'accord de phase, définie au chapitre 2, a pour expression :

$$F\left(\sigma, \frac{b}{L}\right) = \left| \frac{2}{b} \int_0^L \frac{S(z)}{\left[1 + i\frac{2}{b}(z - z_0)\right]^2} e^{-i\Delta k_0(\sigma) \int_{-\infty}^z S(z') dz'} dz \right|^2 \quad (5.2)$$

Nous avons incorporé dans cette formule le profil $S(z)$ mesuré expérimentalement, et étudié la variation de la fonction F en fonction de Δk_0 (figure (5.1)).

Nous gardons dans ce paragraphe la variable Δk_0 car elle peut être vue comme une grandeur « ajustable » si l'on bénéficie par exemple de plusieurs lasers accordables : on peut dès lors choisir les longueurs d'onde adéquates pour non seulement profiter des résonances mais aussi donner une valeur optimale au désaccord de phase.

On voit que plus on ajoute de la matière dans la plume de dimensions réduites, plus le Δk_0 optimal passe d'une valeur négative, proche de -2.2, à une valeur nulle. Ceci s'interprète facilement de la manière suivante : en l'absence de plume ($S_p = 1$), on est dans un régime de faisceaux fortement focalisés avec $b \ll L$. Le milieu non linéaire dans son ensemble participe à l'interaction, et pas seulement les quelques atomes situés au voisinage du waist. Le fait qu'il faille dans ces cas là un Δk négatif est caractéristique des mécanismes de somme de fréquences du troisième ordre en faisceaux focalisés [25]. On peut le comprendre en invoquant le déphasage de π que subit un faisceau focalisé à la traversée du point focal, ou ce qui revient au même voir que dans un faisceau focalisé la moyenne de la composante longitudinale (le long de la propagation) du vecteur d'onde est plus petite que si le faisceau était collimaté : par conséquent pour arriver à un déphasage nul entre l'onde harmonique et l'onde de polarisation il faut que le vecteur d'onde de la polarisation soit un peu plus long que le vecteur d'onde de l'onde générée, ce qui revient à dire : $\Delta k = k_{UV} - k_{pola} < 0$.

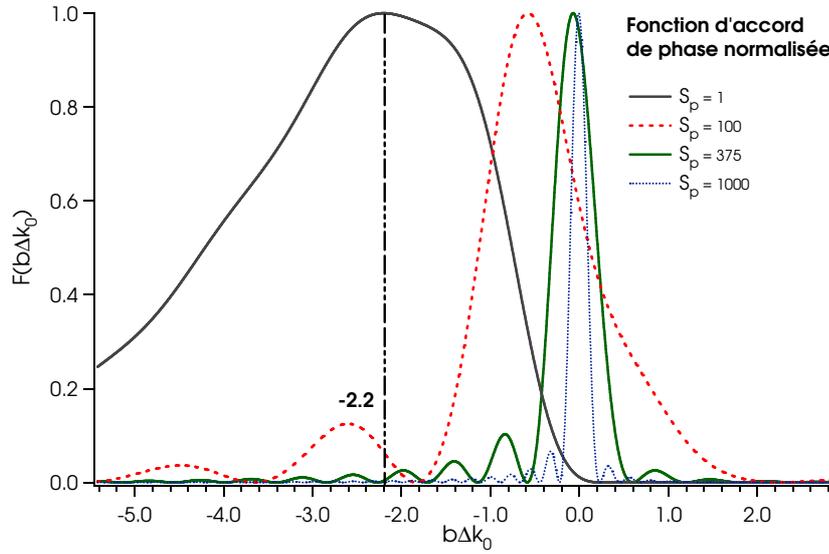


Figure 5.1 — Fonction d'accord de phase normalisée, calculée avec les paramètres suivants : $L = 30$ cm, $p = 1$ mm (profil expérimental de densité déterminé par LIF), $b = 3.6$ cm, $\lambda = 625.702$ nm (transition à deux photons), $z_0 = L/2$, $\rho_{6s} = 1$, $f_{6s-9p} = 0.07$.

En revanche, en présence d'une plume très intense, tout se passe comme si l'interaction ne se passait que dans le volume de la plume, la densité avant et après elle étant négligeable. Mais comme les dimensions de la plume sont très petites devant le paramètre confocal du faisceau, les conditions d'accord de phase sont celles d'un milieu homogène en faisceaux parallèles, c'est-à-dire une fonction sinus cardinal :

$$F(b\Delta k_0, S_p \gg 1) = \frac{16}{b^2 \Delta k_0^2} \sin^2 \left(\frac{\Delta k_0 S_p p}{2} \right) \quad (5.3)$$

On peut effectivement vérifier que pour des valeurs de S_p supérieures à environ 1 000, les deux courbes se superposent exactement. Cette dernière expression fait naturellement ressortir la notion de **longueur de cohérence** :

$$L_C = \frac{\pi}{S_p \Delta k_0} \quad (5.4)$$

De manière très générale, on peut dire que l'utilisation d'une plume d'ablation comme milieu non linéaire pour un processus de somme de fréquences du troisième ordre est particulièrement intéressante si le désaccord de phase est au départ positif ou nul, en tous cas proche de 0. Puisque c'est précisément le cas dans notre étude, regardons de plus près comment l'intensité VUV varie avec les paramètres de la plume.

5.2.3 Etude des conditions d'accord de phase pour le signal VUV résonnant à deux photons ($\lambda = 125.140$ nm)

On a représenté figure (5.2) la variation de la fonction d'accord de phase (donc de l'intensité VUV générée, qui lui est directement proportionnelle) en fonction de S_p , pour le processus résonnant à deux photons. Le Δk_0 a été calculé à partir des forces d'oscillateur de dix sept niveaux du mercure, tirés de [102]. Le calcul a été effectué numériquement avec Matlab. Le programme a été au préalable validé en reproduisant les résultats de simulation de Mahon et Tomkins [14].

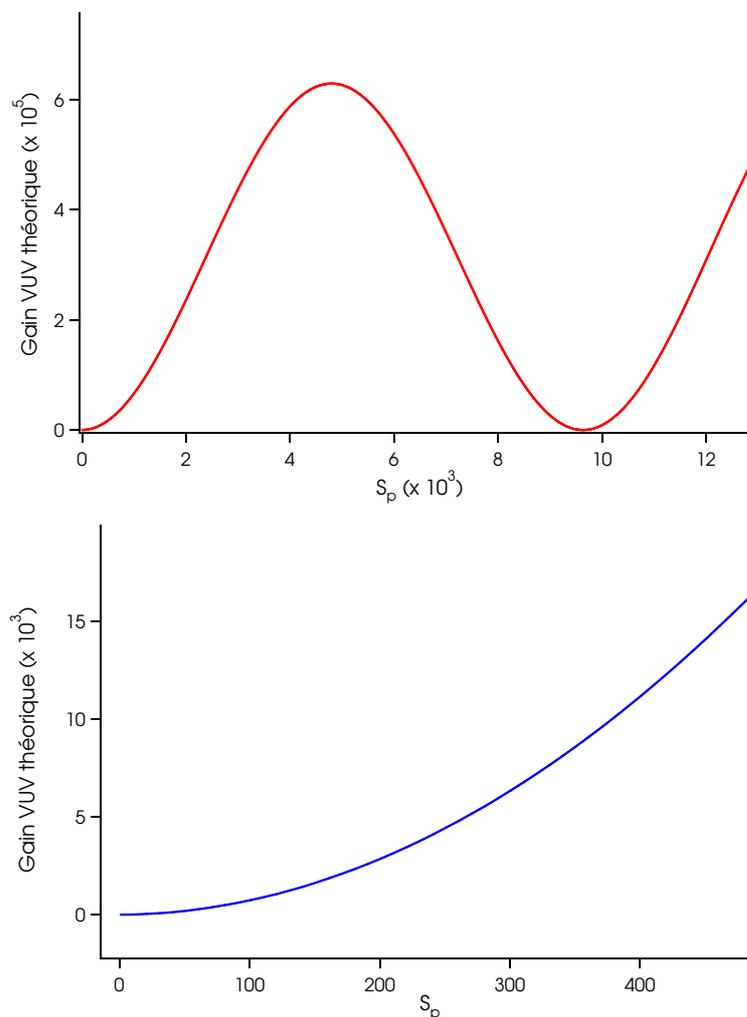


Figure 5.2 — Gain théorique calculé pour des faisceaux focalisés de paramètres confocaux $b = 3.6$ cm (avec $f_{6s-9p} = 0.07$) dans une plume de longueur $p = 1$ mm et une cuve de longueur $L = 30$ cm, en fonction de la densité maximale au centre de la plume S_p . La figure du bas est un grossissement de la figure du haut pour les faibles densités S_p .

On retrouve la variation périodique attendue, les seuls écarts avec une loi sinusoïdale se retrouvant pour les faibles valeurs de S_p . Il s'agit bien sûr, pour S_p grand, de la même courbe que celle obtenue pour des faisceaux parallèles ($b \rightarrow \infty$) car comme on l'a dit dans notre cas les dimensions de la plume sont bien plus petites que le paramètre confocal ($p \ll b$). Comme on peut le voir d'après l'expression de la longueur de cohérence (équation (5.4)), le signal VUV ne commence à redescendre que pour une densité qui rend égale la longueur de la plume à la longueur de cohérence, c'est-à-dire $S_p = \frac{\pi}{p\Delta k_0} = 4\,900$. Il faut donc que la densité atteigne des valeurs supérieures à 2.3×10^{17} at/cm³ pour que le rayonnement VUV cesse d'augmenter quand la densité augmente (ce chiffre passe à $S_p = 11\,000$ et 5×10^{17} at/cm³ lorsqu'on prend pour la force d'oscillateur f_{6s-9p} la valeur donnée par Mahon *et al.* [14] plutôt que celle de Smith *et al.* [102]).

Il est intéressant de regarder également les gains théoriques attendus : pour une densité normalisée $S_p = 375$ (qui correspond à la valeur déterminée expérimentalement pour un délai de l'ordre de la μ s), on s'attend à un gain VUV (rapport des intensités avec et sans plume) de l'ordre de 10^4 (pour $S_p = 375$, on obtient précisément un gain de 9 800). Or nous avons vu au chapitre 3 que, hors des effets de saturation, on pouvait extrapoler les gains VUV obtenus à basse intensité et qu'ils atteignaient une valeur de l'ordre de 150. Le processus d'amplification amène donc tout au plus une augmentation de deux ordres de grandeur, pas trois. Comment expliquer un tel écart ? On comprend mieux l'origine d'un tel écart en regardant à nouveau la figure (5.1). Le Δk_0 du mercure pour les fréquences qui nous intéressent est légèrement positif (pour $f_{6s-9p} = 0.07$, $\Delta k_0 = 2.3 \times 10^{-2}$ cm⁻¹). Par conséquent, lorsqu'on augmente S_p , on ne fait pas qu'augmenter le VUV en vertu d'un pur effet de densité, on améliore aussi grandement la fonction d'accord de phase, qui passe d'une situation défavorable ($\Delta k > 0$) à une situation hautement favorable.

Le « mystère » vient plutôt du fait qu'on observe un signal aussi élevé à température ambiante, dans une vapeur homogène. Cette observation a été rapportée par de nombreux auteurs [23, 104, 105, 31, 32], sans avoir jamais trouvé, à notre connaissance, une explication qui puisse être confortée par une expérience. Smith *et al.* [106] évoquent de possibles effets du cinquième ordre. D. Riedel [32] suggère que la population de l'état 7s, significative car la transition est saturée (comme on le verra ensuite), modifie suffisamment l'indice pour rendre négatif le Δk dès lors que plus de 30 % de la population totale occupe l'état 7s. Une autre explication avancée par R. Hector *et al.* [23] consiste à invoquer l'effet Kerr (modification de l'indice proportionnellement à l'intensité d'un faisceau laser) : puisque l'intensité est plus grande près du waist d'un faisceau focalisé, la modification d'indice est plus grande au voisinage du waist ; l'influence sur le Δk est donc formellement proche de l'effet d'une modification locale de densité, dans le sens où le mélange non linéaire se fait alors dans un milieu avec un profil $\Delta k(z)$ inhomogène, centré au milieu de la cuve (tout en conservant un profil de densité $S(z)$ constant). On peut donc comprendre « avec les mains » l'influence d'un effet Kerr en examinant la figure (5.1). On voit que la présence d'un effet Kerr peut non seulement modifier la valeur du Δk , mais peut aussi modifier l'allure de la fonction d'accord de phase, et rendre ainsi le processus favorable. Nous n'avons pas été plus loin dans cette analyse.

5.2.4 Mise en évidence expérimentale de la modification des conditions d'accord de phase : étude de l'émission VUV résonnante à trois photons ($\lambda = 125.056$ nm)

En étudiant l'effet de la vaporisation du mercure sur l'énergie VUV, et ce en l'absence de la saturation de la résonance à deux photons qui sera discutée plus loin, nous cherchons ici à montrer que les conditions d'accord de phase du mélange à quatre ondes sont largement modifiées en présence de la plume de vaporisation.

Lorsque la longueur d'onde du laser à colorant visible est désaccordée de la transition à deux photons $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ pour être ajustée au voisinage de la transition à trois photons $6s^1S_0 \rightarrow 9p^1P_1$, une deuxième raie VUV peut être observée (figure (5.3)). Dans ce cas $\lambda_{VIS} = 625.28$ nm, $\lambda_{VUV} = 125.056$ nm et les deux photons UV ne sont plus en exacte résonance entre le niveau fondamental $6s^1S_0$ et le niveau excité $7s^1S_0$ (différence de 43 cm^{-1}).

Nous avons mesuré l'évolution de l'énergie VUV en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant λ_{VIS} autour de la résonance à trois photons $6s^1S_0 \rightarrow 9p^1P_1$ (figure (5.4)). La longueur d'onde correspondant à l'excitation à trois photons du niveau $9p^1P_1$ est $\lambda_{VIS} = 625.28$ nm. Les énergies des faisceaux visible et UV varient peu sur le domaine de longueur d'onde balayé. En l'absence de vaporisation, l'émission VUV est uniquement engendrée dans l'aile bleue de la transition $6s^1S_0 \rightarrow 9p^1P_1$ là où la dispersion du mercure est négative. Il est intéressant de remarquer qu'en présence de vaporisation l'émission VUV est aussi engendrée dans l'aile rouge du niveau $9p^1P_1$ (elle est même plus intense de ce côté) là où la dispersion est positive. Lorsque la longueur d'onde visible se rapproche de la transition à trois photons $6s^1S_0 \rightarrow 9p^1P_1$, on observe une diminution de l'énergie suivie d'une augmentation lorsqu'on s'en éloigne mettant clairement en évidence le phénomène de réabsorption du VUV.

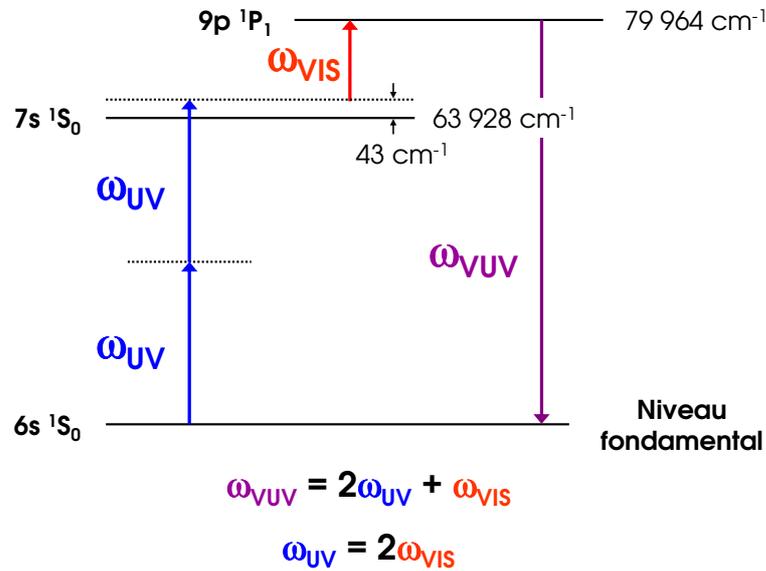


Figure 5.3 — Diagramme d'énergie simplifié dans le cas de la production de rayonnement VUV par mélange de fréquences résonnant à trois photons dans la vapeur de mercure. Deux photons UV à $\lambda_{UV} = 312.64$ nm en quasi-résonance avec la transition $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ (43 cm^{-1}) et un photon visible à $\lambda_{VIS} = 625.28$ nm en résonance avec le niveau $9p^1P_1$ génèrent un photon VUV à $\lambda_{VUV} = 125.056$ nm.

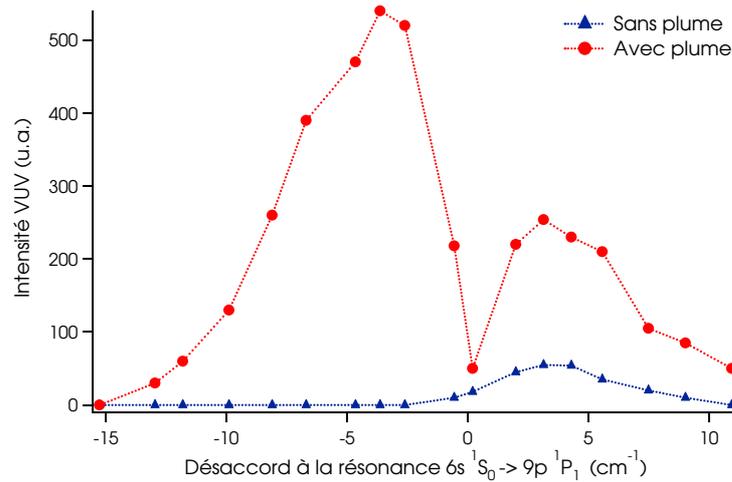


Figure 5.4 — Energie VUV normalisée en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant λ_{VIS} autour de la résonance à trois photons $6s^1S_0 \rightarrow 9p^1P_1$. La longueur d'onde correspondant à l'excitation à trois photons du niveau $9p^1P_1$ est $\lambda_{VIS} = 625.28$ nm.

On a représenté (figure (5.5)) le désaccord de phase Δk_0 pour la vapeur à température ambiante, en fonction du désaccord à la résonance. On note le grand écart de valeurs selon les valeurs retenues pour la force d'oscillateur de la transition. Le Δk change de signe de part et d'autre de la transition. Nous avons injecté cette fonction $\Delta k_0(\sigma)$ dans la formule établie dans le chapitre 2, dans laquelle on tient compte de la dépendance en fréquence de la susceptibilité en plus de la variation de la fonction d'accord de phase.

$$I_{VUV}(\sigma) \propto \left| \chi_0^{(3)}(\sigma) \right|^2 \left| \int_0^L \frac{S(z)}{\left[1 + i\frac{2}{b}(z - z_0) \right]^2} e^{-i\Delta k_0(\sigma) \int_{-\infty}^z S(z') dz'} dz \right|^2 \quad (5.5)$$

La figure (5.6) représente la variation du signal en fonction du désaccord, en l'absence de plume. Comme on s'y attend, le VUV n'est observé que du côté « bleu » de la raie, là où le Δk_0 est négatif. Pour ajuster au mieux les données avec la théorie, on peut jouer sur plusieurs facteurs qui sont inconnus ou mal connus, comme la largeur de raie correspondant à la transition $6s \ ^1S_0 \rightarrow 9p \ ^1P_1$ et la force d'oscillateur. Nous avons obtenu le meilleur ajustement, présenté figure (5.6), pour $\gamma_{9p} = 2 \text{ cm}^{-1}$ et la valeur de force d'oscillateur de Mahon et Tomkins ($f = 0.04$).

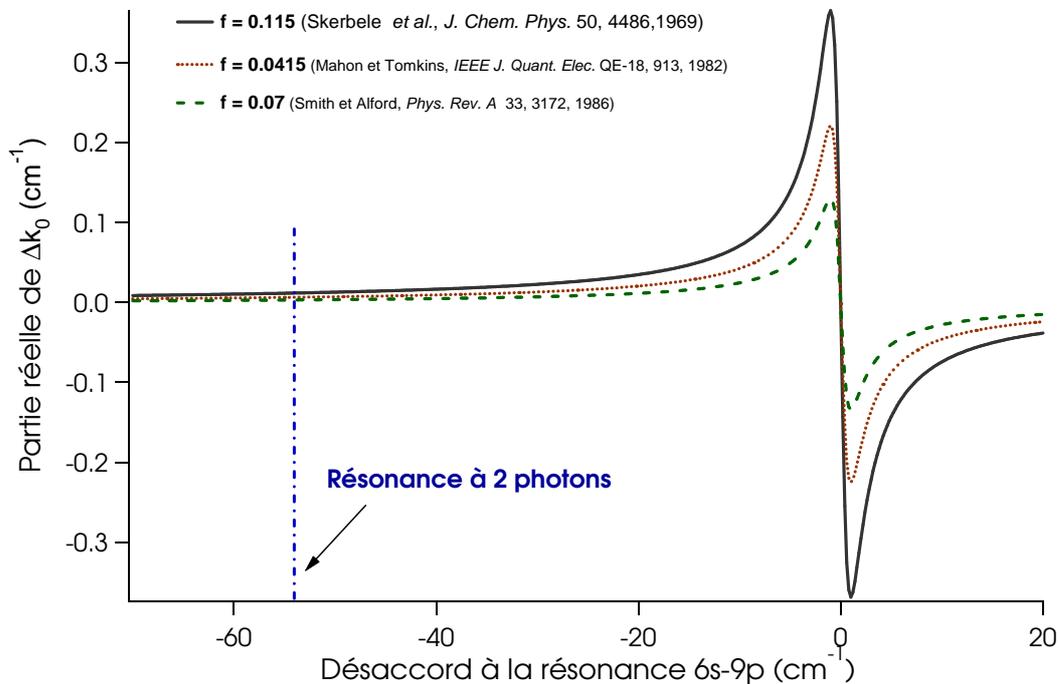


Figure 5.5 — Partie réelle de Δk_0 en fonction du désaccord à la résonance 6s-9p en fonction de la valeur de la force d'oscillateur considérée pour cette résonance.

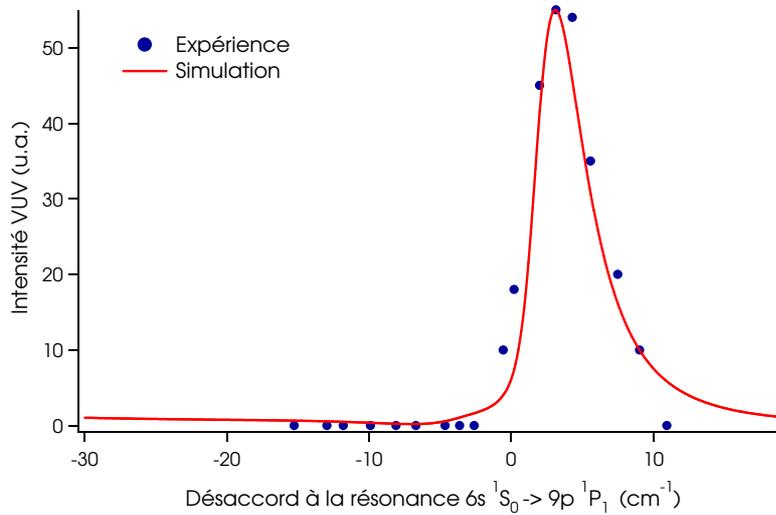


Figure 5.6 – Intensité VUV générée au voisinage de la résonance à trois photons ($\lambda = 125.056$ nm), en l'absence de plume d'ablation. Le profil peut être ajusté avec un seul paramètre ajustable, la largeur de raie du niveau $9p$: $\gamma_{9p} = 2$ cm^{-1} , en prenant comme valeur de force d'oscillateur, celle de Mahon et Tomkins [14], $f = 0.04$.

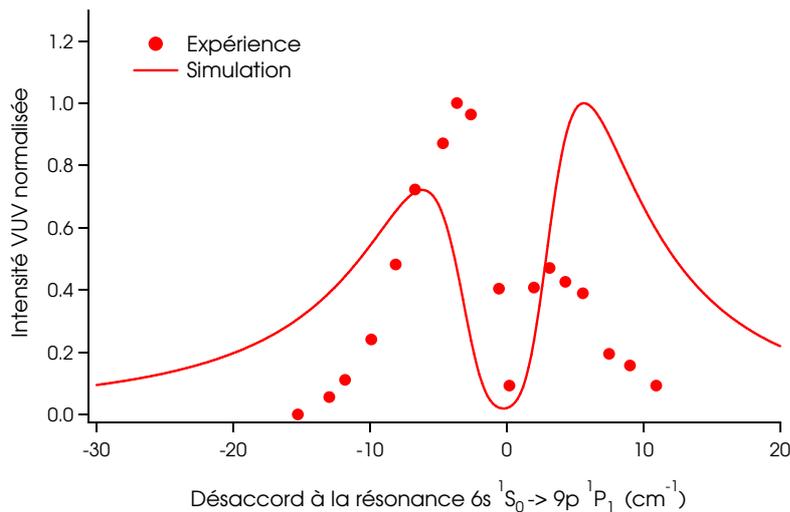


Figure 5.7 – Intensité VUV générée au voisinage de la résonance à trois photons ($\lambda = 125.056$ nm), en présence de plume d'ablation ($p = 1$ mm et $S_p = 375$). Le profil normalisé indiqué n'est pas un ajustement mais le profil théorique obtenu avec les valeurs suivantes : $\gamma_{9p} = 2$ cm^{-1} , $f_{6s-9p} = 0.04$.

En présence de plume (figure (5.7)), les simulations ne permettent de retrouver que qualitativement les tendances. En valeur absolue, on mesure un gain VUV de l'ordre de 3 du côté de l'aile bleue, là où le désaccord est le plus favorable (vers 4 cm^{-1} , correspondant à une longueur d'onde $\lambda_{vide} = 625.250 \text{ nm}$). La théorie indique pour cette même longueur d'onde un gain de 450. Une telle différence peut venir d'effets de saturation en fonction des énergies visible et UV, que nous n'avons pas étudiées ici en détail, mais qui ont déjà été mises en évidence précédemment [31], et attribuées à l'effet Kerr. Le même effet Kerr doit être pris en compte soigneusement pour étudier plus en détail la forme de la courbe et les écarts notés entre théorie et expérience.

En conclusion, les grandes tendances sont toutefois bien retrouvées, et l'apparition d'un signal VUV dans l'aile rouge de la transition 6s-9p interprétée comme la preuve expérimentale que la plume d'ablation modifie profondément les conditions d'accord de phase.

5.2.5 Influence de la forme de la plume

La question de la meilleure forme à donner à la plume se pose dès les premiers moments de l'optimisation de la source. On peut se demander quelle est le meilleur profil $S(z)$ qui maximise la fonction d'accord de phase. L'expression (5.2) nous indique clairement que la seule grandeur pertinente n'est pas la densité $S(z)$ elle-même, mais son intégrale entre l'entrée de la cuve et une abscisse z . Ceci représente physiquement le fait que la fonction d'accord de phase traduit l'existence d'un déphasage accumulé le long de tout le milieu non linéaire entre l'onde harmonique et l'onde de polarisation. Par conséquent, s'interroger sur la « forme » de la plume n'est pas important, seule compte la quantité de matière traversée.

Il n'est donc pas forcément utile, comme nous l'avons constaté expérimentalement en essayant plusieurs lentilles de focalisation (voir chapitre 3), de façonner des plumes avec des formes linéaires grâce à des lentilles cylindriques, bien que ce choix paraisse plus naturel à première vue. Ceci dit, nous pouvons envisager deux cas de figure où il y aurait un bénéfice réel à utiliser des plumes de forme linéaire :

1. Si l'on est capable de générer une plume dont les dimensions sont de l'ordre ou supérieures au paramètre confocal, le Δk_0 optimal redevient négatif, cela peut être intéressant si comme ici les conditions d'accord de phase sont particulièrement favorables pour des faisceaux focalisés (mais ce n'est ni plus ni moins ici qu'un rapprochement vers un « heat pipe »...)
2. Une plume linéaire peut être un bon moyen d'apporter des énergies plus grandes, et donc de vaporiser plus de matière, tout en maintenant des densités d'énergie modérées dans le cas où des effets de « plasma shielding » se manifestent (absorption du laser excimere par la plume en formation sans provoquer d'ablation de matière supplémentaire)

Un des avantages *a priori* prometteur de la technique d'ablation laser est la possibilité de façonner des plumes avec des profils de densité très variés. Par exemple, on peut réaliser plusieurs plumes équidistantes, etc. Pour tirer parti pleinement de cette

possibilité, il faut que le désaccord de phase dans la plume et dans « le milieu ambiant » soient de signes opposés par exemple, pour se retrouver dans des conditions qui sont celles du « quasi-accord de phase » [25]. Cette possibilité semble difficile avec un processus basé sur une susceptibilité du troisième ordre.

5.3 Rôle de la transition à deux photons

Dans le but d'obtenir plus d'informations sur le rôle de la transition à deux photons dans la saturation du gain que nous avons observée au chapitre 3 (paragraphe (3.6.6)), nous avons mesuré l'évolution de l'énergie VUV en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant λ_{VIS} autour de la résonance à deux photons $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ (figure (5.8)).

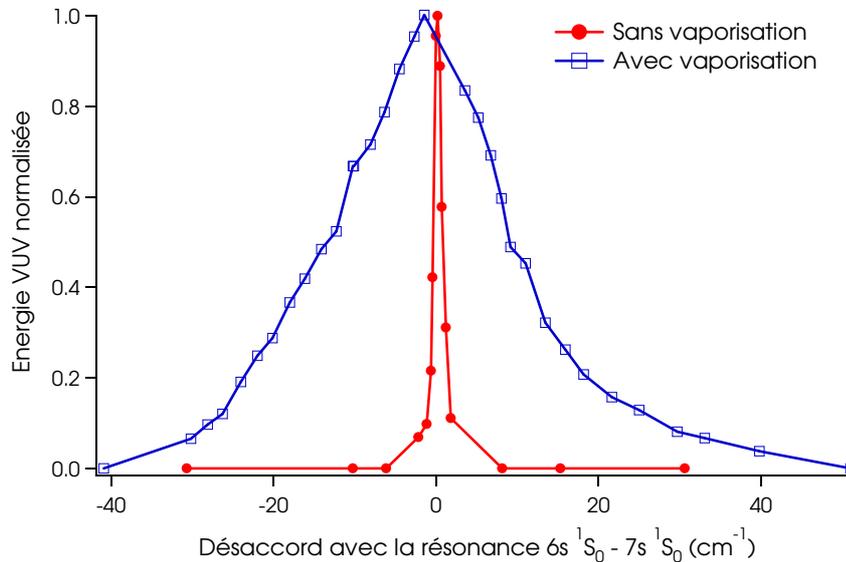


Figure 5.8 — Energie VUV normalisée en fonction du désaccord autour de la résonance à deux photons $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$. La longueur d'onde correspondant à l'excitation à deux photons du niveau $7s^1S_0$ est $\lambda_{VIS} = 625.7$ nm.

Les conditions expérimentales correspondent toujours à une énergie du laser ArF de 2 mJ, à $\Delta f = 15$ mm et un délai de $0.7 \mu s$.

Sans vaporisation, un ajustement lorentzien de la courbe figure (5.8) donne une largeur à mi-hauteur de 0.7 cm^{-1} . Cette valeur est cohérente avec le fait d'utiliser du mercure qui est un mélange de sept isotopes différents s'étalant sur $\sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$ [44] avec un laser dont la largeur spectrale ($\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ dans le visible, soit 0.25 cm^{-1} ramenée autour de la fréquence VUV) ne permet pas de résoudre les différents isotopes. Au contraire, un élargissement important est observé en présence de vaporisation. Avec une densité d'énergie du laser ArF de 0.2 J/cm^2 , une largeur à mi-hauteur très importante de 26 cm^{-1} a été mesurée. Cela signifie que des gains VUV importants (>

100) peuvent être obtenus lorsque la longueur d'onde UV est hors résonance. Lorsque la longueur d'onde du laser à colorant est désaccordée de 0.1 nm ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ de la résonance à deux photons), un fort signal VUV est détectable seulement en présence de vaporisation. Cet élargissement s'avère être très dépendant de l'intensité UV comme le montre la figure (5.9). La largeur de la raie VUV augmente linéairement avec l'énergie UV en présence de vaporisation alors qu'aucun élargissement n'est noté à température ambiante en l'absence de vaporisation.

Nous allons à présent discuter de l'origine de la dépendance en intensité de cet élargissement. D'après la figure (5.9), certains effets peuvent être écartés ou relégués à un rôle mineur. L'effet Doppler ne peut pas être responsable d'un élargissement dépendant de l'intensité excepté si le faisceau UV chauffe le plasma ce qui est très improbable car la largeur Doppler variant avec le carré de la température, un élargissement de 30 cm^{-1} impliquerait un chauffage de la plume irréaliste de l'ordre de 10^8 K alors que tout au plus la température estimée à partir des diagrammes de Boltzmann n'est que de 8000 K . On peut penser à un élargissement par saturation de la transition à deux photons. La largeur de raie pour un élargissement homogène de la transition à deux photons [107] peut s'écrire :

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 \sqrt{(1 + 2\tau_{eff}\sigma^{(2)}I^2)} \quad (5.6)$$

où $\Delta\nu_0 = 1/(2\pi\tau_{eff})$ est la largeur spectrale pour $I = 0$, τ_{eff} le temps de vie effectif des états excités, $\sigma^{(2)} = 2.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \text{W}^{-2} \cdot \text{cm}^{-4}$ la section efficace d'absorption à deux photons pour $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$ et I l'intensité UV. Nous avons réalisé figure (5.9) un ajustement de nos données expérimentales à partir de l'expression de la largeur de raie ci-dessus. On peut voir que sans vaporisation on retrouve bien le temps de vie radiatif de 32 ns du niveau $7s^1S_0$ alors qu'en présence de vaporisation, un bon accord est obtenu avec la théorie si on suppose que le temps de vie effectif est réduit de trois ordres de grandeur. Même si les collisions et les grandes pressions régnant à l'intérieur du plasma tendent à diminuer le temps de vie effectif des états excités, comment expliquer néanmoins une telle différence de temps de vie effectif avec et sans vaporisation ?

Il est dès lors intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Koudoumas *et al.* [108] qui ont étudié la saturation à deux photons $6s^1S_0 \rightarrow 8s^1S_0$ en fonction de la densité d'atomes de mercure. Pour des intensités UV similaires aux nôtres ($\sim \text{GW}/\text{cm}^2$), des densités d'atomes de mercure également du même ordre ($10^{17} \text{ at}/\text{cm}^3$ pour Koudoumas *et al.* contre $10^{16} \text{ at}/\text{cm}^3$ dans notre cas) et des temps de vie effectifs comparables (84 ns pour le niveau $8s^1S_0$ et 32 ns pour le niveau $7s^1S_0$), Koudoumas *et al.* ont mesuré un élargissement maximal de 3 cm^{-1} alors que dans notre cas celui-ci est de 30 cm^{-1} . La principale différence entre ces deux cas d'études est le taux d'absorption à deux photons qui n'est que de $1.3 \times 10^{-10} \cdot I^2$ (en s^{-1} avec I en W/cm^2) contre $2.6 \times 10^{-6} \cdot I^2$ dans notre cas. On remarque donc qu'avec une densité d'atomes de mercure plus faible, l'élargissement que nous mesurons est supérieur d'un ordre de grandeur à celui mesuré par Koudoumas *et al.*. La diminution du temps de vie effectif pourrait alors s'expliquer par la photoionisation à partir du niveau $7s^1S_0$, suivie éven-

tuellement d'un effet de claquage diélectrique, conséquence de la très forte absorption à deux photons. Des investigations complémentaires sont nécessaires pour valider cette hypothèse.

Notons également que cet élargissement ne peut pas résulter de modification d'accord de phase en présence de plume car le Δk_0 est « plat » autour de la résonance à deux photons (voir figure (5.5)).

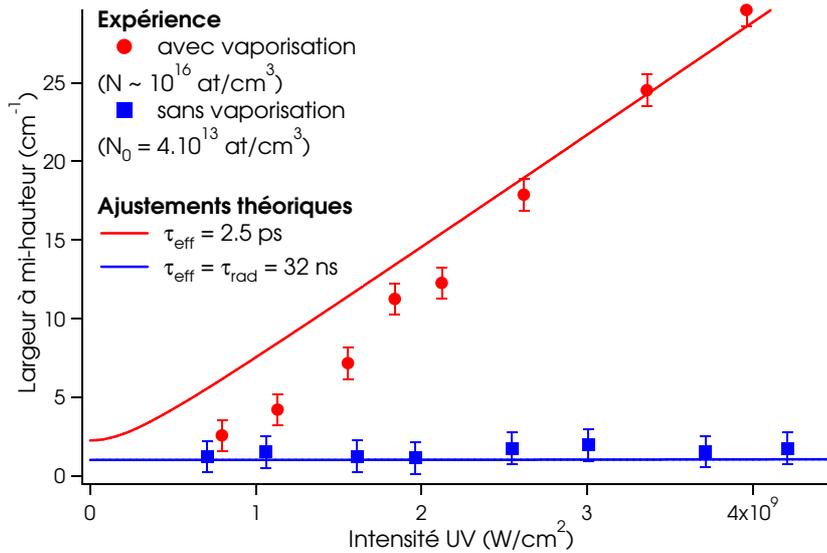


Figure 5.9 — Largeur à mi-hauteur de la raie VUV en fonction de l'énergie UV lorsque λ_{VIS} est accordée sur la résonance à deux photons $6s^1S_0 \rightarrow 7s^1S_0$.

5.4 Origine du délai optimal

5.4.1 Etude du délai optimal dans le vide

Pour les trois hauteurs de passage du faisceau UV dans la plume : $h_1 = 230 \mu\text{m}$, $h_2 = 900 \mu\text{m}$ et $h_3 = 2 \text{ mm}$ pour lesquelles nous avons étudié le profil de LIF dans le chapitre précédent, nous avons mesuré simultanément le gain VUV en fonction du délai entre l'impulsion du laser ArF et les impulsions des faisceaux visible et UV. Nous avons repris les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour le LIF à savoir : une densité d'énergie du laser ArF de 0.1 J/cm^2 correspondant au cas $\Delta f = 15 \text{ mm}$ et une énergie UV de 1 mJ . L'énergie du faisceau visible est ici de 3 mJ .

Pour la hauteur $h_2 = 900 \mu\text{m}$, nous pouvons voir sur la figure (5.10) que les courbes de LIF et de gain VUV sont maximales pour un délai d'environ 660 ns (les deux courbes sont « plates » entre 660 et 860 ns). Pour une hauteur plus grande $h_3 = 2 \text{ mm}$ (figure (5.11)), les deux courbes de LIF et de gain VUV ne sont pas strictement maximales pour le même délai. Cependant pour un délai de $1 \mu\text{s}$, les deux courbes ont pratiquement atteint leurs valeurs maximales (dans les deux cas plus de 95% du maximum). On peut donc raisonnablement dire que ces deux courbes sont maximales au même délai.

Pour des hauteurs $> 0.9 \text{ mm}$, le maximum de gain VUV est donc lié au temps de vol de la plume dont les espèces fondamentales se déplacent avec une distribution de vitesse caractérisée par une vitesse la plus probable égale à 1500 m/s (vitesse que l'on a déterminée au chapitre précédent à partir des expériences de LIF).

Par contre, on voit que pour une hauteur $h_1 = 230 \mu\text{m}$ (figure (5.12)), **le délai optimal pour lequel le gain VUV est maximum ne peut pas être relié au temps de vol de la plume**. Pourquoi faut-il attendre $0.7 \mu\text{s}$ alors que l'intensité du signal de LIF (et donc, en première approximation, la densité d'atomes à l'état fondamental) est maximale au bout de 160 ns ?

Ce délai pourrait être lié directement aux conditions d'accord de phase qui seraient altérées au début par de trop grandes densités d'atomes à l'état fondamental. Si c'était le cas nous devrions observer une diminution de l'intensité VUV lorsque la densité d'atomes augmente. Cette hypothèse est peu probable car elle signifierait que la valeur du paramètre $S = N(z)/N_0$ (où $N(z)$ est la densité d'atomes à l'état fondamental dans la plume) correspond à une valeur supérieure au premier maximum du gain théorique de la figure (5.2). Cela voudrait dire que l'on se trouve sur un flanc de la courbe pour laquelle l'intensité VUV diminue avec la densité. D'une part d'après les courbes que nous avons montrées au chapitre 3 (paragraphe (3.6.4)), nous avons toujours observé une augmentation de l'énergie VUV en fonction de l'énergie du laser excimère jusqu'à une saturation qui peut être attribuée à une absorption de l'énergie du laser ArF par la plume qui limiterait la densité d'atomes de mercure vaporisés (écranage plasma ou « plasma shielding »). D'autre part, au chapitre précédent, nous avons estimé le paramètre S_p (la densité dans la plume normalisée à la densité à température ambiante) à environ 375 ± 70 et pour un délai de $0.7 \mu\text{s}$. Nous pouvons facilement remonter à la valeur de S_p pour $t = 160 \text{ ns}$, grâce au courbes de LIF dont l'intensité est proportionnelle à N (car c'est un processus incohérent) (figure (4.35)). A $t = 160 \text{ ns}$, l'intensité de LIF

est quatre fois supérieure à l'intensité à $t = 660$ ns. On en déduit donc un paramètre $S'_p = 4S_p \simeq 1\,500$. Même pour cette valeur, on se trouve toujours sur un flanc croissant de la courbe ce qui montre bien que, dans notre cas, l'intensité VUV ne diminue pas lorsque la densité augmente.

Une autre explication viendrait du rôle joué par d'autres espèces que les atomes neutres de mercure à l'état fondamental comme les ions, les espèces excités, les dimères etc. :

1. Soit parce qu'elles réabsorbent le rayonnement VUV.
2. Soit parce qu'elles altèrent significativement les conditions d'accord de phase.

Concernant les espèces excitées, leur contribution ne semble pas importante : en effet leur signature (par la luminescence propre de la plume) a complètement disparu à des délais $\Delta t \sim 200$ ns alors que le gain VUV, lui, n'est optimal que pour des délais plus importants (~ 700 ns). Ce délai ne peut pas être attribué au temps nécessaire pour retrouver une densité d'atomes à l'état fondamental plus élevée après que tous les atomes de mercures excités se soient désexcités.

Nous avons discuté au chapitre précédent des limites de nos mesures de LIF pour des faibles délais et des faibles hauteurs, qui correspond à un domaine où la proportionnalité stricte du signal de LIF avec la densité d'atomes à l'état fondamental n'est plus garantie. La présence en nombre élevé d'espèces excitées pendant les 200 premières ns peut donc contribuer à augmenter le signal de LIF pendant cette phase. Les ions, quant à eux, sont plus rapides encore que les neutres et devraient disparaître au bout de ~ 100 ns. Ces derniers n'absorbent pas le rayonnement VUV mais peuvent modifier les conditions d'accord de phase (ainsi que les électrons créés). Il est donc possible d'envisager la présence de dimères, d'agrégats voire de gouttelettes de mercure qui absorberaient le rayonnement VUV et/ou contrarieraient l'accord de phase pour des délais < 700 ns.

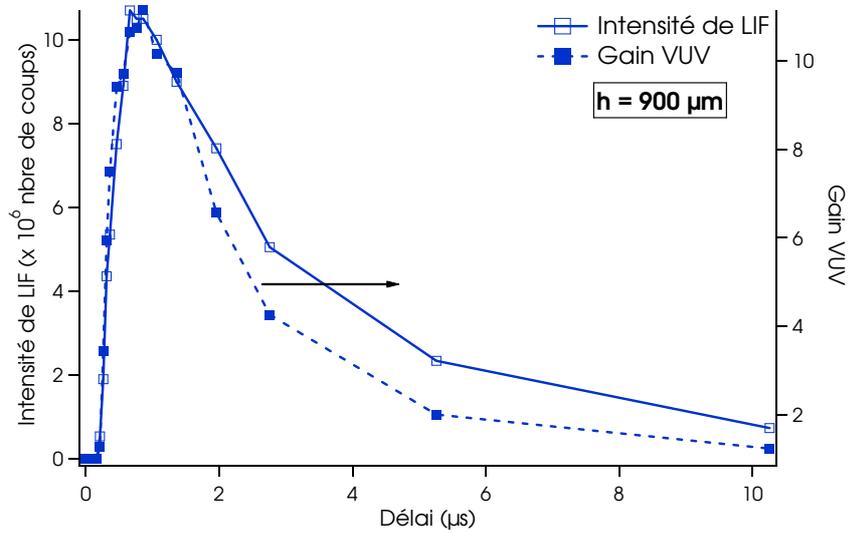


Figure 5.10 — LIF (en traits pleins) et gain VUV normalisé (en tirets) en fonction du délai. La hauteur des faisceaux visible et UV dans la plume est de 900 μm. Les maxima de fluorescence et de gain VUV sont atteints pour des délais de 660 ns et 860 ns.

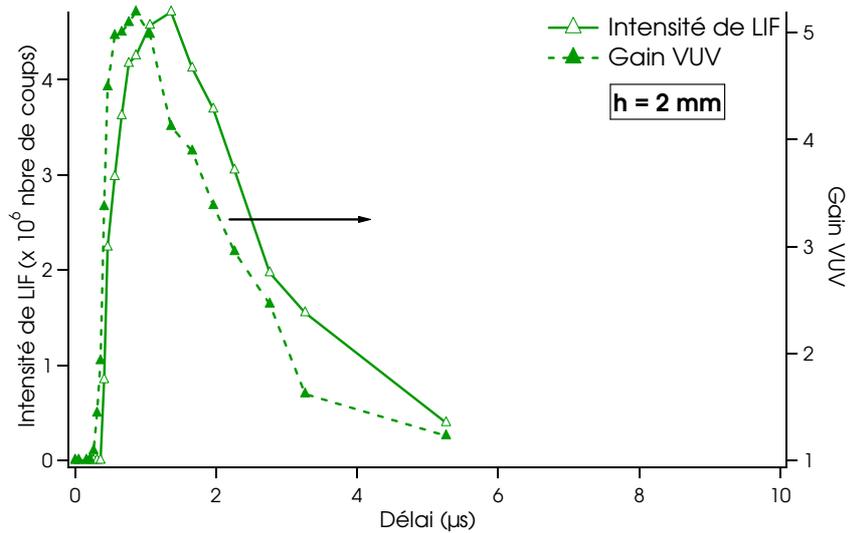


Figure 5.11 — LIF (en traits pleins) et gain VUV normalisé (en tirets) en fonction du délai. La hauteur des faisceaux visible et UV dans la plume est de 2 mm. Les maxima de fluorescence et de gain VUV sont atteints pour des délais de 1.35 μs et 1.05 μs.

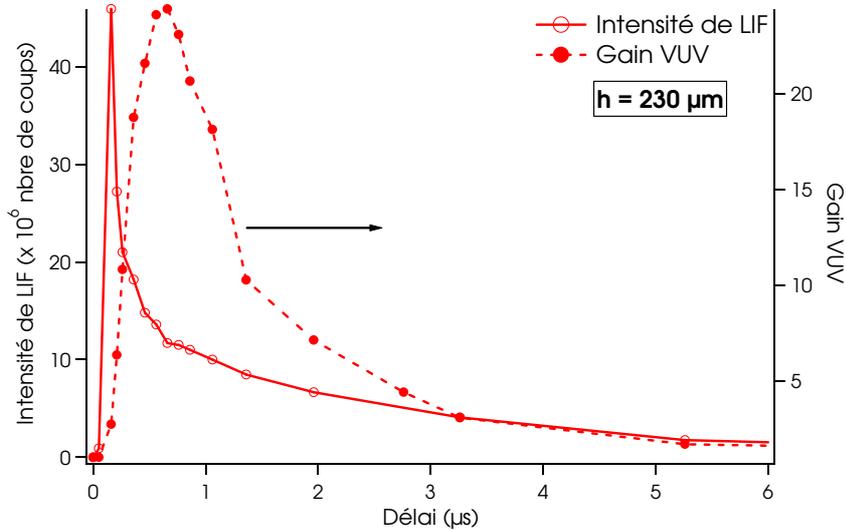


Figure 5.12 — LIF (en traits pleins) et gain VUV normalisé (en tirets) en fonction du délai. La hauteur des faisceaux visible et UV dans la plume est de $230 \mu\text{m}$. Les maxima de fluorescence et de gain VUV sont atteints pour des délais de 160 ns et 660 ns.

5.4.2 Etude du délai optimal dans l'argon

Nous n'avons pas mené une étude détaillée pour comprendre l'origine du délai optimal avec différentes pressions d'argon : tout d'abord parce qu'une telle étude demande un nombre considérable de données (en faisant varier la pression d'argon, le paramètre de focalisation, la position des faisceaux dans la plume pour des images de LIF, le délai, etc.), et qu'il n'existe aucune approche théorique suffisamment simple qui nous permette de dégager des tendances, comme nous avons pu le faire pour l'expansion libre dans le vide.

Nous nous contentons ici de mettre en rapport les courbes mesurées au chapitre 3 (paragraphe (3.6.5)), montrant la dépendance du signal VUV avec le délai pour différentes pressions, et les images de la luminescence propre de la plume à ces mêmes pressions, exposées au chapitre 4 (paragraphe (4.5.2)). Ces études ont été faites pour $\Delta f = 15 \text{ mm}$. Pour le confort du lecteur ou de la lectrice, les figures sont reproduites ci-dessous.

Nous avons remarqué que le délai optimal est beaucoup plus long que dans le vide, de l'ordre de $5 \mu\text{s}$ pour une pression d'argon de 1 bar par exemple, et que la fenêtre temporelle pendant laquelle l'interaction peut avoir lieu, après l'impulsion créant la plume, est beaucoup plus large, de l'ordre de $20 \mu\text{s}$. Curieusement cette fenêtre ne semble pas beaucoup dépendre de la pression d'argon ; alors qu'on observe encore du rayonnement VUV $40 \mu\text{s}$ après l'impulsion excimère dans le cas d'une pression de 0.5 bar (avec une largeur à mi-hauteur de $23 \mu\text{s}$), la fenêtre se rétrécit pour une pression de

1 bar (avec un gain absolu VUV plus faible d'un facteur 2 et une largeur à mi-hauteur de $18 \mu\text{s}$).

Dans le chapitre 4 nous avons observé le développement de la plume pour deux pressions de 0.5 et 1 bar. Dans les deux cas, les plumes (pour $\Delta f = 15 \text{ mm}$) ont pris l'aspect de boules qui après une phase d'expansion rapide, se détachent de la surface avec une vitesse constante de l'ordre de 30 m/s indépendamment de la pression (figure (5.13)). Les courbes figure (5.14) montrent que le maximum de VUV correspond bien au maximum de luminescence propre des plumes : il est donc simplement relié à un temps de vol. La durée de la fenêtre temporelle ($20 \mu\text{s}$) est logique compte tenu de la vitesse mesurée de 30 m/s, qui correspond à une distance parcourue $d = v.t = 0.6 \text{ mm}$ qui est approximativement la taille mesurée de la plume pour une pression de 0.5 bar. La pression joue par contre sur la taille de la boule, une pression plus grande provoquant un plus grand confinement. Le fait qu'il y ait environ deux fois moins de signal VUV pour une pression de 1 bar que pour une pression de 0.5 bar n'est pas totalement clair. Il pourrait être lié à la taille de la plume : pour un délai de $5 \mu\text{s}$ (qui correspond dans les deux cas à l'optimum), la plume a une hauteur d'environ 0.6 mm pour 0.5 bar et seulement 0.1 à 0.2 mm pour 1 bar. Le diamètre du faisceau étant de 0.12 mm, il est possible que ce dernier ne voie pas au moment de l'interaction une plume avec une densité homogène.

Nous avons mis en évidence une remarquable stationnarité de la plume pour des densités d'énergie plus importantes ($\Delta f = 0$) ; on peut donc s'attendre à une durée de l'interaction significativement prolongée en travaillant dans cette configuration.

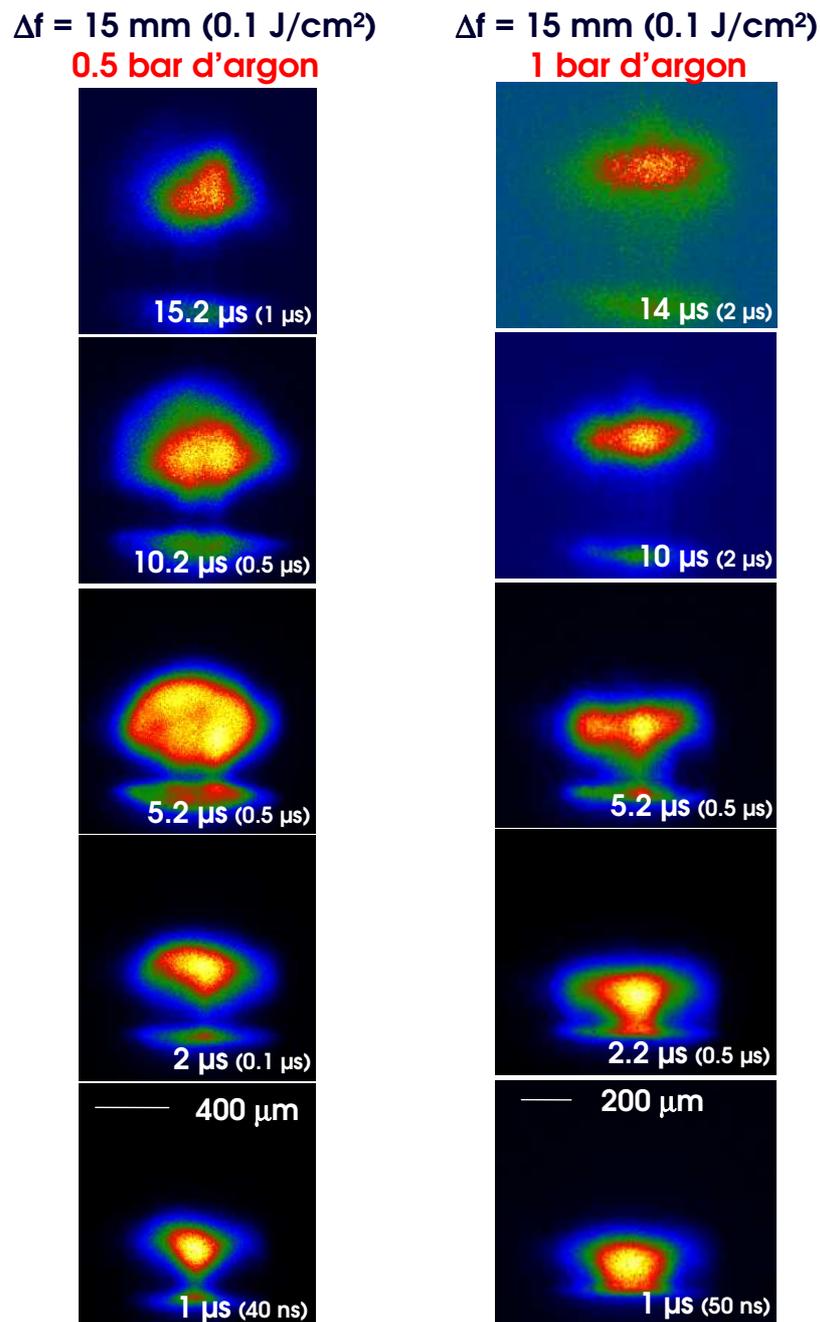


Figure 5.13 — Expansion de la plume dans 0.5 bar et 1 bar d'argon de $t = 1 \mu\text{s}$ à $t = 15.2 \mu\text{s}$ pour $\Delta f = 15 \text{ mm}$. Chaque image est normalisée et le temps d'intégration est indiqué entre parenthèses. La ligne en pointillés représente la surface du mercure.

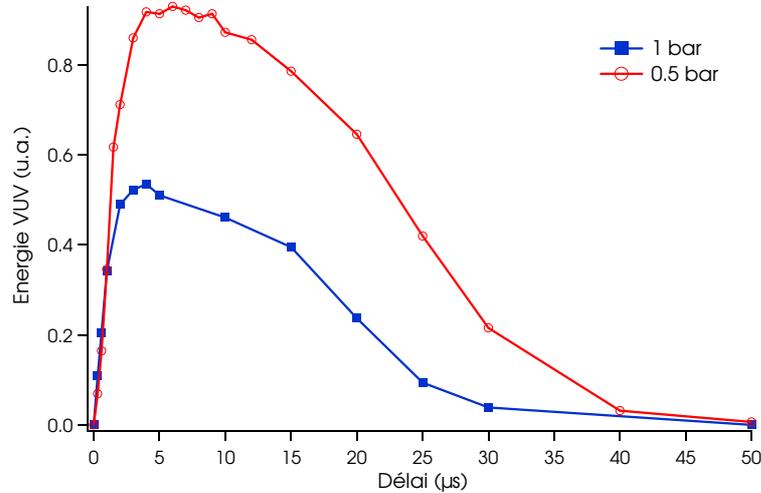


Figure 5.14 — Energie VUV (u.a.) en fonction du délai pour 0.5 et 1 bar d’argon et pour $\Delta f = 15$ mm.

5.5 Conclusion du chapitre

En conclusion nous avons montré que les conditions d’accord de phase sont largement modifiées en présence de plume passant d’une situation défavorable en faisceaux focalisés ($b\Delta k < 0$) à une situation favorable en faisceaux parallèles ($b\Delta k = 0$). En étudiant les deux émissions VUV à 125.14 nm et 125.056 nm, nous avons observé, en présence de plume, un élargissement de la transition à deux photons $6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$ et un décalage dans l’aile rouge de la transition à trois photons $6s\ ^1S_0 \rightarrow 9p\ ^1P_1$.

Nous avons discuté de l’origine du délai optimal qui n’est pas lié à un temps de vol simple, ni à un effet direct de la densité qui altérerait les conditions d’accord de phase. Nous concluons donc que ce délai optimal est lié à la présence, pour de faibles hauteurs et pour des délais < 700 ns, d’autres espèces qui absorbent le rayonnement VUV et/ou contrarient l’accord de phase. A l’aide de deux cuves, la première pour générer le rayonnement VUV et la deuxième pour créer la plume d’ablation, on pourrait mettre en place une expérience de mesure d’absorption qui permettrait d’en savoir plus. Les espèces excitées ne semblent pas jouer ce rôle (seules), les ions, quant à eux, sont plus rapides encore que les neutres et devraient disparaître au bout de ~ 100 ns ; il est donc possible d’envisager la présence de dimères, d’agrégats voire de gouttelettes de mercure.

Utilisation du rayonnement VUV

6.1 Introduction

Une des applications envisagée avec la source VUV est la réalisation de structures par lithographie interférométrique voire par ablation directe si l'énergie le permet.

Outre l'avantage de pouvoir obtenir une tache de diffraction de plus petite taille que celle que l'on aurait avec les lasers excimères existants, l'utilisation du rayonnement VUV à 125 nm permet d'obtenir avec des seuils d'ablation plus faibles des motifs de bonne qualité dans le cas des polymères organiques. De plus, la cohérence de la source VUV pourrait être couplée à la lithographie pour obtenir une technique performante de photogravure à très petite échelle (< 100 nm).

La réalisation de motifs par exposition à travers un masque ou par ablation directe est maintenant largement répandue avec les lasers excimères (laser ArF à 193 nm notamment). Les énergies mises en jeu (plusieurs mJ) rendent cette technique simple d'emploi et efficace. Cependant la faible cohérence de ces lasers ainsi que les dimensions des motifs des masques utilisés ne permettent pas de réaliser des structures de pas inférieur à 100 nm. Lorsque les énergies des sources utilisées sont insuffisantes pour ablater directement la matière, on a recours à une deuxième étape de développement chimique distincte de la première étape d'exposition.

Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) est maintenant connu comme une résine capable de reproduire des motifs dont les variations de profondeur suivent précisément les variations du profil d'intensité sur une grande surface [109, 110, 111]. Dans le PMMA, qui est une résine positive (la partie insolée se dissout par développement chimique), les liaisons chimiques sont cassées par la courte longueur d'onde du rayonnement incident diminuant ainsi le poids moléculaire moyen de la chaîne de molécules. Cela augmente la solubilité de la résine dans un développeur approprié permettant la réalisation de motifs dont la profondeur de surface correspond à l'intensité de l'exposition. D. Riedel a démontré la faisabilité de la source VUV pour l'ablation de polymères organiques tels que le PMMA et le PTFE [32, 112]. Il a montré, pour le PMMA, que l'utilisation du rayonnement VUV permet d'obtenir un seuil d'abla-

tion plus faible à 125 nm (1 mJ/cm^2) qu'à 157 nm (40 mJ/cm^2) et qu'à 193 nm (80 mJ/cm^2). L'observation des impacts qu'il a obtenu montre également une grande qualité de gravure, sans dégradation des bords, pour de faibles vitesses d'ablation.

Ici, la cohérence de la source VUV permettrait en théorie de réaliser des réseaux de pas inférieur à 100 nm par interférométrie sur du PMMA. La lithographie par interférométrie est une méthode privilégiée pour la fabrication de motifs périodiques ou quasi-périodiques sur de grandes surfaces [113]. Le principe est simple : deux faisceaux cohérents interfèrent pour produire une figure d'interférences laquelle est enregistrée sur une résine photosensible. La période spatiale du réseau peut être aussi petite que la demi-longueur d'onde de la lumière qui interfère permettant des structures inférieures à 100 nm dans le domaine VUV. Les principales applications concernent les cristaux organiques et photoniques, les semiconducteurs à puits quantiques et autres structures auto assemblées, les cavités DFB utilisant des miroirs de Bragg etc.

Ce chapitre se décompose en trois parties. Dans la première partie, nous commencerons par décrire la boîte à gants dans laquelle nous avons réalisé nos expériences. Nous présenterons les caractérisations du faisceau VUV que nous avons pu réalisées (taille du waist, M^2 etc.). Dans la deuxième partie, nous présenterons un résultat de structuration sur du PMMA. Enfin dans la troisième partie, nous présenterons les résultats préliminaires sur la lithographie par interférométrie.

6.2 Manipulation du faisceau VUV dans une boîte à gants

6.2.1 Propagation du faisceau

Le faisceau VUV se propage dans le vide (même dans un « mauvais vide » de 10^{-1} à 10^{-2} mbar) mais il peut également se propager dans un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote pourvu qu'il n'y ait pas de vapeur d'eau ni d'oxygène. En effet, quelques précautions sont à prendre quant à l'absorption du VUV par la vapeur d'eau. Comme on peut le voir sur la figure (6.1), le domaine de longueur d'onde compris entre 115 et 130 nm est marqué par de nombreuses et intenses bandes d'absorption. Mota *et al.* [114] ont mesuré une section efficace d'absorption de l'eau $\sigma_{H_2O} = 6 \times 10^{-18}$ cm² à 125 nm. Cela conduit à un coefficient d'absorption $\alpha_{H_2O} = 1.7$ cm⁻¹ (à partir d'un taux d'humidité de 50 % et d'une température de 20° C). Cela signifie donc que sur une longueur d'1 cm, le faisceau VUV est atténué de 80 % par l'eau. L'absorption par l'oxygène est tout aussi problématique, on peut voir que le domaine VUV compris entre 110 et 160 nm présente à la fois de faibles absorptions ($\alpha_{O_2} = 0.3$ cm⁻¹ à 121.6 nm) et de fortes absorptions ($\alpha_{O_2} = 175$ cm⁻¹ à 157 nm). Entre 110 et 130 nm l'absorption est très structurée et présente de nombreuses bandes. D'après la figure (6.2) tirée de [115], on trouve une section efficace d'absorption de l'oxygène $\sigma_{O_2} \sim 7 \times 10^{-19}$ cm² à 125 nm (3×10^{-18} cm² d'après Watanabe *et al.* [116]). Un coefficient d'absorption α_{O_2} compris entre 30 et 40 cm⁻¹ à 125 nm [117, 118] signifie que sur une longueur d'1 mm seulement, le faisceau VUV est atténué d'environ 97 % par l'oxygène. On voit donc qu'il est impératif de manipuler le faisceau VUV dans une atmosphère purgée d'eau et d'oxygène.

Une solution est de travailler dans une boîte à gants remplie d'argon et dépourvue de toute trace d'humidité et d'oxygène. Tzankov *et al.* [119] manipule du VUV à 161 nm dans une boîte à gants remplie d'argon. Bokor *et al.* [34] manipule du VUV entre 125 et 185 nm dans une boîte à gants remplie d'azote. Boher *et al.* [120] manipule du VUV à 157 nm dans une boîte à gants remplie d'argon et d'azote.

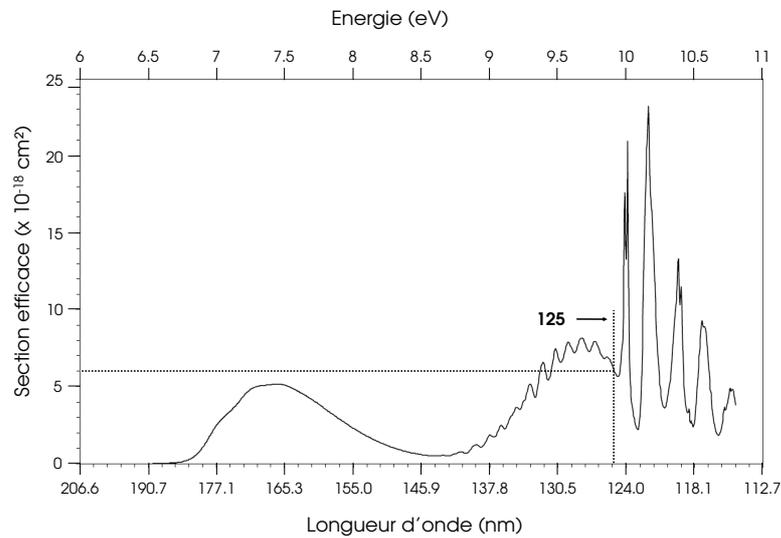


Figure 6.1 — Section efficace d'absorption de l'eau (cm^2) entre 206.6 et 112.7 nm. La section efficace à 125 nm vaut $6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Cette courbe est tirée de « Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation » Mota *et al.*, Chem. Phys. Let., **416** (1-3), 152-159 (2005) où la section efficace est donnée en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) en fonction de l'énergie du rayonnement en eV.

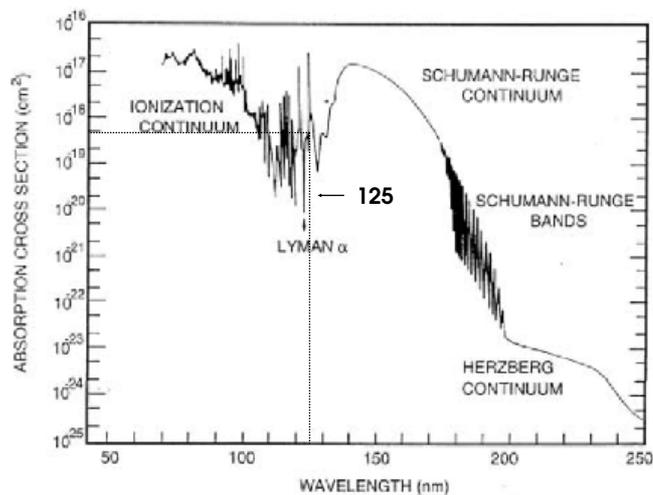


Figure 6.2 — Section efficace d'absorption de l'oxygène entre 50 et 250 nm. La section efficace à 125 nm est de l'ordre de $5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Cette courbe est tirée de « Aeronomy of the Middle Atmosphere », Brasseur *et al.*, 291-299 (1986)

6.2.2 Description de la boîte à gants

Un schéma des expériences mises en place dans la boîte à gants ainsi que des photos sont donnés figures (6.3) et (6.4). Notre boîte à gants (Mbraun) a une capacité d'environ 1 m^3 et est remplie d'argon pur à 99.998 %. Une fois la boîte à gants remplie (5 000 litres par m^3 sont nécessaires pour la purge lors de l'installation), la circulation se fait en circuit fermé. Une bouteille d'argon de même pureté ainsi qu'une pompe primaire sont connectées à la boîte à gants. La pompe permet de réaliser des dépressions de quelques dizaines de millibars et de vider les sas lorsqu'on veut entrer du matériel. La bouteille permet de garder constante la pression à l'intérieur de la boîte à gants (autour de la pression atmosphérique). Le système de purification est constitué d'une colonne en cuivre permettant par oxydation de réduire la quantité d'oxygène et de tamis moléculaire permettant d'absorber l'eau. En conditions normales d'utilisation, la quantité d'oxygène et de dihydrogène n'excède pas 1 ppm. Lorsque la quantité d'oxygène est trop importante (typiquement $> 100 \text{ ppm}$), la colonne en cuivre est alors saturée et une régénération complète de la boîte à gants avec un mélange de 90-95 % d'argon et de 5-10 % de dihydrogène est nécessaire.

La manipulation du faisceau VUV dans une boîte à gants remplie d'argon apporte beaucoup plus de confort que la manipulation sous vide car il est facile de mettre en place et d'ajuster précisément des optiques.

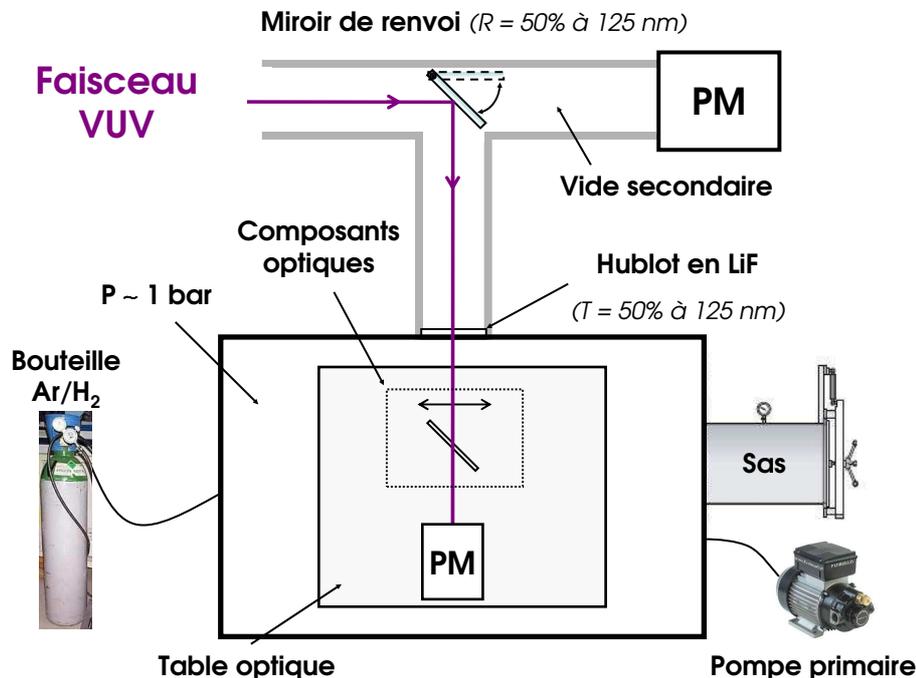


Figure 6.3 — Schéma expérimental des expériences mises en place dans la boîte à gants.

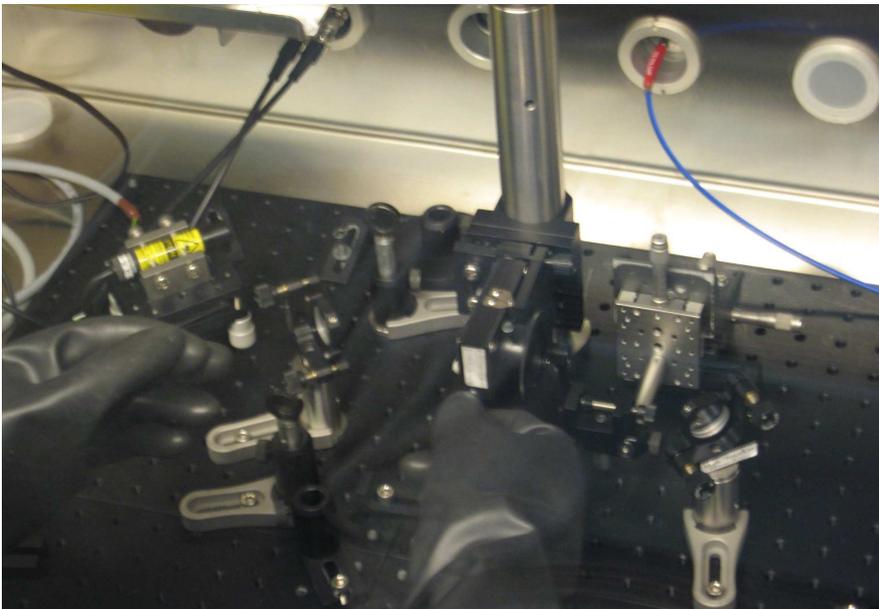


Figure 6.4 — Photos de la boîte à gants dans son ensemble (haut) et à l'intérieur (bas).

6.2.3 Détection du faisceau VUV

La détection du VUV par le PM nécessite un vide secondaire (10^{-5} mbar) afin d'éviter le claquage des électrodes avec la haute tension. Mais qu'en est-il pour une utilisation dans une pression d'1 bar d'argon? Sur la figure (6.5), on peut voir la tension de claquage dans différents gaz dont l'argon en fonction de la pression P et de l'écartement d entre les électrodes. Pour l'air, la pire situation correspond à un produit $P.d \sim 1$ mbar.cm. Si on suppose un écartement entre les électrodes d'1 cm et un vide d'1 mbar, la tension de claquage n'est que de ~ 300 V. Par contre avec le même écartement d'1 cm la tension de claquage est de $\sim 6\,000$ V dans une pression d'1 bar d'argon. Avec un écartement d'1 mm la tension de claquage descend à $\sim 1\,000$ V. On voit donc que l'on peut utiliser le PM, dont les électrodes sont séparées de 1 mm environ, dans la boîte à gants sans craindre le claquage des électrodes tant que la tension d'alimentation n'excède pas le millier de volts.

Energie VUV disponible dans la boîte à gants

Nous avons vu au chapitre 3 que l'énergie maximale dans la cuve à mercure est de 250 nJ. Compte tenu des transmissions et réflexions qui se trouvent entre la cuve et la boîte à gants, l'énergie VUV disponible dans la boîte à gants est d'environ 5 nJ.

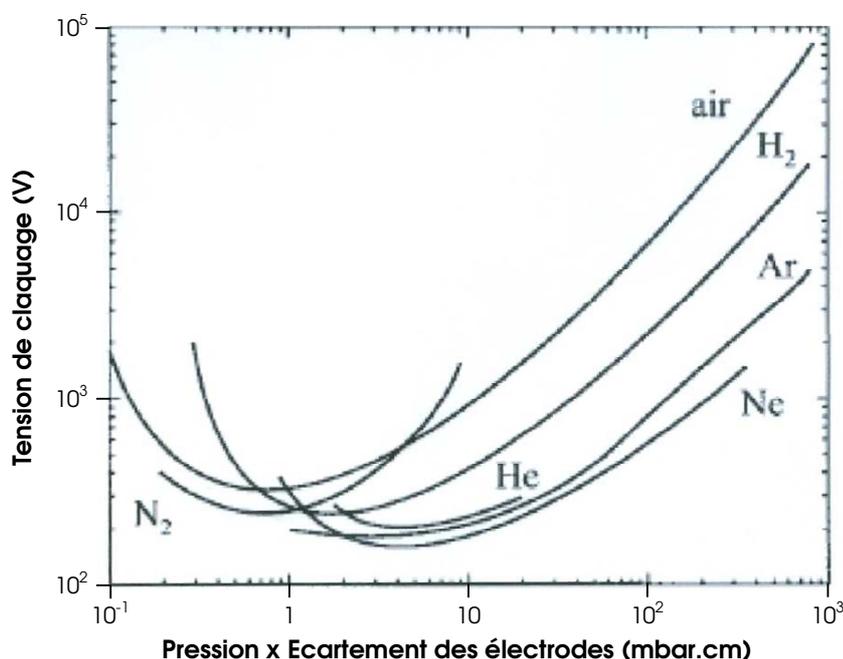


Figure 6.5 — Relation entre la tension de claquage (V) de différents gaz en fonction de la pression (mbar) et de la distance d'écartement entre les électrodes (cm).

6.2.4 Caractérisation du faisceau VUV

Mesure de la taille du faisceau à l'entrée de la boîte à gants

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer le profil du faisceau laser dans le plan transverse à l'axe de propagation, en différents points de l'espace. La méthode la plus simple est d'acquérir l'image du faisceau à l'aide d'une caméra CCD. Il est possible d'utiliser notre caméra car elle est munie d'une fenêtre en MgF_2 transparente à 125 nm. L'introduire directement dans la boîte à gants risquerait de l'endommager lors de son passage par le sas. Une autre solution consisterait à renvoyer le faisceau VUV, à l'aide de deux miroirs, à l'extérieur de la boîte à gants et de connecter la caméra à une des sorties. Cependant le volume contenu entre la sortie de la boîte à gants et la caméra doit être rempli d'argon pur (et sans trace d'eau et d'oxygène) pour permettre la propagation du faisceau. Nous avons choisi cette solution mais cela n'a pas marché en raison d'une panne de la caméra survenue en fin de thèse.

Nous avons donc choisi une méthode indirecte dite du « couteau ». Elle consiste à déplacer dans la direction x perpendiculaire à l'axe z de propagation du faisceau une lame de rasoir (avec un bord bien défini) située devant le PM (figure (6.6)). Pour les deux dernières méthodes, le déplacement x est réalisé à l'aide d'une platine de translation micrométrique dans le plan où l'on souhaite réaliser la mesure. Dans le cas général, cela donne le profil intégré dans la direction y .

Au fur et mesure du déplacement x de la lame de rasoir, le faisceau sera de plus en plus écranté. L'intensité \mathcal{I} mesurée par le PM représente la primitive du profil local d'intensité $I(x)$ du faisceau, ce qui peut s'écrire, pour un faisceau gaussien¹ :

$$\mathcal{I} = \int I(x)dx = I_0 \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x_0}{w} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{x_0 - x}{w} \right) \right) \quad (6.1)$$

où x_0 est la position pour laquelle l'intensité \mathcal{I} a chuté de moitié et vaut I_0 , w est le rayon du faisceau à $1/e^2$ de l'intensité (faisceau gaussien) et erf est la fonction d'erreur définie par :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\zeta^2} d\zeta \quad (6.2)$$

A partir de cette méthode nous avons mesuré un rayon du faisceau VUV $w = 2.3$ mm à une distance d'environ 1.3 m de la lentille en LiF qui ferme la cuve à mercure (on rappelle que la lentille en LiF sert à collimater le faisceau).

1. Cette méthode peut aussi être utilisée pour des profils non gaussiens, dans ce cas il suffit de calculer la dérivée du profil \mathcal{I} enregistré qui donne directement le profil $I(x)$ du faisceau à analyser.

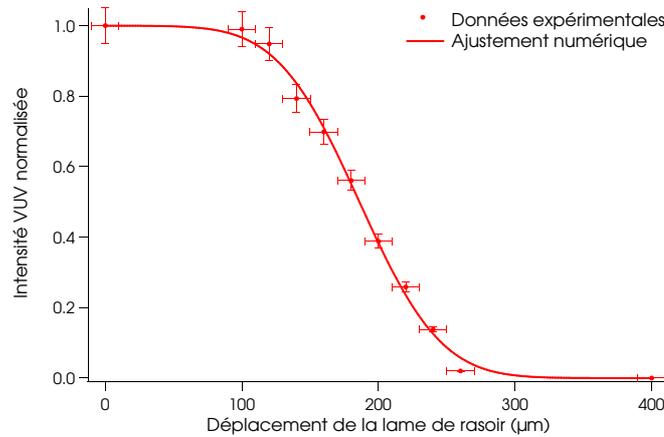


Figure 6.6 — Exemple de la mesure du rayon du faisceau VUV par la méthode du couteau. Au fur et à mesure du déplacement de la lame de rasoir, le profil décrit l'intégrale de l'intensité du faisceau.

Mesure du waist et M^2 du faisceau VUV

En utilisant la même technique que précédemment, nous avons mesuré la taille du faisceau VUV (à $1/e^2$ du profil d'intensité) après une lentille de focale $f' = 30$ mm à 125 nm en différentes positions z le long de l'axe de propagation (figure (6.7)). A partir de la formule du rayon $w(z)$ déjà utilisée pour la mesure du waist du faisceau visible, nous avons trouvé un waist $w_{0x} = 2.2$ μm et un $M_x^2 = 1.27$. Le faisceau VUV, généré par somme de fréquences non linéaire à partir de faisceaux visible et UV limités par diffraction (de $M^2 = 1.3$), est également limité par diffraction.

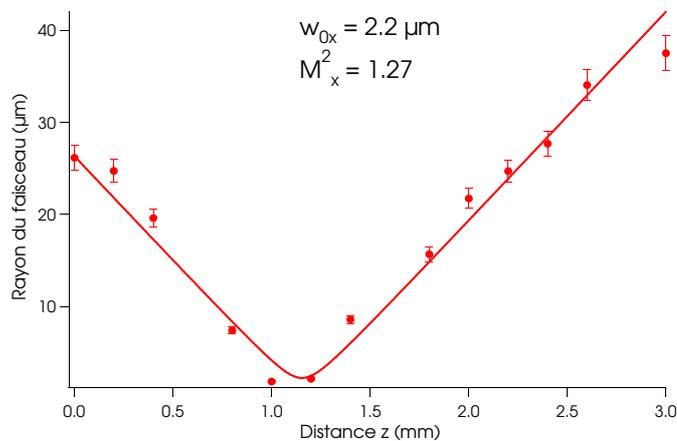


Figure 6.7 — Rayon du faisceau VUV de part et d'autre du foyer d'une lentille de 30 mm de focale. Un rayon w_{0x} de 2.2 μm et un $M_x^2 = 1.27$ ont été mesurés.

6.3 Structuration de polymères organiques avec le VUV

Dans cette partie nous commencerons par résumer les travaux réalisés par D. Riedel sur l'ablation de polymères organiques avec le rayonnement à 125 nm qui ont constitué le point de départ des expériences de structuration que nous présenterons ensuite.

6.3.1 Point de départ

D. Riedel a étudié la faisabilité de la source VUV pour l'ablation de polymères organiques utilisés en micro-électronique du type PMMA et PTFE [112]. Il a étudié la profondeur de gravure en fonction du nombre de tirs laser (à densité d'énergie par impulsion constante) et la variation du taux d'ablation en fonction de la densité d'énergie (par modification de la distance lentille-échantillon). Il a montré que d'un point de vue lithographique l'utilisation de la source VUV à 125 nm permet d'obtenir des définitions latérales sub-micrométriques et des définitions longitudinales sub-nanométriques.

En général l'interaction laser-matière conduit à une ablation photophysique résultant de processus thermiques (énergie d'excitation convertie en chaleur) et photochimiques (ruptures de liaisons covalentes entraînant la désorption des espèces de la surface). La détection de la zone de gravure (cratère) s'avère souvent délicate car le faible diamètre des cratères est souvent comparable aux irrégularités de la surface. L'état de surface des échantillons est donc un paramètre crucial. Avant chaque expérience, les échantillons sont placés sous vide pour être pompés plusieurs heures limitant ainsi le nombre d'impuretés et d'éventuelles molécules de solvant résiduelles.

6.3.2 Tentatives d'ablation directe

Pour réaliser les expériences d'ablation directe dans la boîte à gants, nous disposons de plusieurs lentilles en LiF de différentes focales à 125 nm (12.5, 30, 50 mm etc.). Pour des raisons pratiques liées à l'encombrement, nous avons utilisé la lentille de 30 mm de focale ($T = 50\%$ à 125 nm) plutôt que celle de 12.5 mm. Nous avons réussi à focaliser le faisceau VUV sur une tache d'environ $5\ \mu\text{m}$ de diamètre (mesuré par la méthode du couteau décrite précédemment) avec une énergie de 2.5 nJ par impulsion (qui tient compte de la transmission de 50 % de la lentille). Cela donne une densité d'énergie par impulsion de $13\ \text{mJ}/\text{cm}^2$. Pour éliminer la probabilité qu'un impact seul soit confondu avec un défaut local de la surface (entièrement indépendant de l'irradiation VUV), nous avons réalisé trois impacts alignés. La zone maximale que peut couvrir notre microscope AFM lors d'un balayage étant d'environ $75\ \mu\text{m}$ par $75\ \mu\text{m}$, en séparant les impacts d'une distance d'une vingtaine de μm , on s'attend à observer les trois impacts alignés sur la même image AFM.

Cependant, un problème se pose quant à la localisation de ces impacts sur l'échantillon. En effet, on peut toujours repérer la hauteur du faisceau VUV puis la position latérale par rapport à un bord de l'échantillon mais avec des incertitudes au mieux de quelques mm. Ainsi, comment repérer facilement des impacts de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre

sur des surfaces de plusieurs mm^2 ? Nous avons eu l'idée d'utiliser du PMMA et du PET en film (Goodfellow, 50 μm d'épaisseur) et de réaliser au préalable de petits trous débouchant à l'aide du laser ArF que l'on pourra facilement détecter (ils feront office de diaphragme).

Lorsque le faisceau VUV passera dans un de ces trous il sera détecté par le PM, il suffira alors de repérer un bord de l'échantillon puis de le déplacer d'une distance connue pour commencer l'ablation. Nous avons réalisé trois trous de tailles différentes (150, 100 et 40 μm de diamètre). En passant successivement le faisceau VUV dans des trous de plus en plus petits, on affine le réglage de la position du faisceau sur l'échantillon. Malheureusement même en les nettoyant l'état de surface de ces films reste mauvais. En exposant notre échantillon avec différentes durées (5, 10, 30 et 60 min) nous n'avons pas réussi à observer d'impact sur les films de PMMA et de PET.

Une solution pour obtenir un bien meilleur état de surface est de déposer du PMMA liquide par spin-coating. En utilisant comme support une lame de verre, il n'est plus possible d'utiliser la technique des « trous débouchants ». Par contre, on peut déposer le PMMA sur des échantillons de LiF ou de MgF_2 transparents au rayonnement VUV à 125 nm. De la même façon, en utilisant le laser ArF pour réaliser des trous sur le PMMA (il faut que toute l'épaisseur de PMMA soit ablatée soit environ 300 à 400 nm), nous avons exposé notre échantillon pour plusieurs durées et nous n'avons toujours pas observé d'impact probablement à cause d'un mauvais état de surface ou de conditions d'ablation différentes sous argon.

Cependant, une alternative à l'ablation directe est la lithographie. Même si elle demande une étape supplémentaire, elle est connue pour avoir des seuils d'ablation beaucoup plus faibles. Ainsi Ferincz *et al.* [1] ont réussi à graver du PMMA avec des énergies faibles en combinant l'irradiation VUV à un développement chimique. Dans leur expérience, un laser Nd :Yag est focalisé sur une cible en acier inoxydable générant une source plasma entre 59 et 128 nm. L'énergie par impulsion varie entre 60 et 120 nJ et la densité d'énergie par impulsion varie entre 7×10^{-4} et 1.4×10^{-3} mJ/cm^2 dans le plan des échantillons. Cela correspond à des surfaces d'irradiation très grandes de l'ordre de 0.1 cm^2 (diamètre de 3.5 mm). Une fois l'irradiation terminée, les gravures apparaissent après un développement chimique. Typiquement, ils ont obtenu une gravure de 40 nm de profondeur avec une densité d'énergie totale intégrée sur la durée d'exposition de $5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ à 111.25 nm ce qui correspond à une durée d'irradiation d'environ 9 min. La profondeur d'ablation maximale qu'ils obtiennent est d'environ 70 nm et est atteinte en un peu plus d'une heure.

Lorsque les densités d'énergie sont trop faibles, il est donc possible d'ablater le PMMA en combinant l'irradiation VUV à un développement chimique.

6.3.3 Expériences de structuration

Préparation de l'échantillon de PMMA

Nous avons déposé environ 300 nm de PMMA A6 (MicroChem, 6 % de PMMA dans l'anisole, $M = 450\,000$) par spin-coating sur une lame de verre préalablement nettoyée. Cette étape de nettoyage de la lame n'est pas cruciale car on ne cherche pas à contrôler l'épaisseur du dépôt. Le nettoyage de la lame de verre est donc assez sommaire (nettoyage au savon détergent dans un bac à ultrasons, rinçage à l'eau distillée puis essuyage à l'acétone pur). Par contre l'état de propreté de la couche de PMMA une fois déposée est primordiale. En effet, d'après [1] on s'attend à ablater le PMMA sur des profondeurs de quelques dizaines de nm. Il ne faut donc pas que la surface présente des défauts (creux ou bosses) ou des poussières de même taille. C'est pourquoi, une fois la préparation de l'échantillon achevée, nous l'avons immédiatement enfermé dans une boîte propre puis nous l'avons pompé toute une nuit avant de commencer les manipulations le lendemain matin (vide primaire). Une fois le PMMA déposé, on le place dans un four à 170 °C pendant 40 min.

Le développement chimique

Dès l'irradiation du PMMA achevée, on le révèle sans attendre dans un développeur chimique en l'occurrence ici le 4-méthyl-2-pentanone (le même que [1]) qui est également choisi comme développeur de base du PMMA en lithographie électronique. Nous avons appliqué la même procédure que Ferincz *et al.* [1] qui consiste à tremper l'échantillon pendant 60 s à 25 °C dans le développeur en agitant doucement. Puis on le rince à l'isopropanol pendant 5 s et on le sèche au fréon (argon pour nous). Ensuite on place l'échantillon au four à 140 °C pendant 30 min pour éliminer les traces d'alcool.

A cause de l'utilisation du développeur chimique, nous ne pouvons pas déposer le PMMA sur les échantillons en LiF sans risquer de les endommager (le LiF est très hygroscopique). Toute trace d'eau qui serait présente lors de l'étape de nettoyage de l'échantillon ou lors du développement chimique serait immédiatement absorbée par le LiF, le rendant entièrement opaque. Cela aurait été un moyen pratique de repérer la zone irradiée par transparence. Nous avons donc décidé de déposer le PMMA spin-coaté sur des lames de verre.

Irradiation d'une grille métallique

Nous avons irradié l'échantillon de PMMA spin-coaté en envoyant le faisceau VUV sur une grille métallique². Cette grille, de surface carrée d'environ 1 cm de côté, est déposée sur une ouverture circulaire d'environ 5 mm de diamètre. Elle est à une dimension, c'est-à-dire que ses « barreaux » sont dirigés seulement selon une seule direction. Deux barreaux consécutifs, de 40 μm de large, sont espacés de 20 μm , ce qui donne une périodicité d'environ 60 μm . L'échantillon et la grille sont montés sur le même support qui est relié à une platine de translation micrométrique xyz (de résolution 20 μm). Une fois la grille correctement positionnée devant le faisceau VUV, on amène l'échantillon de PMMA à une distance d'environ 2 mm derrière la grille (le PMMA est maintenu plaqué contre la grille). Etant solidaires, une fois l'expérience terminée, on peut facilement retirer l'ensemble grille/échantillon à l'extérieur de la boîte à gants « sans perdre de vue » la zone irradiée. En effet elle se trouve à l'intérieur d'un cercle de 5 mm de diamètre (l'ouverture circulaire de la grille).

Le faisceau VUV d'énergie 2.5 nJ (après la lentille), est focalisé à l'aide d'une lentille de 30 mm de focale. Afin d'éclairer plusieurs périodes (pour que ce soit ensuite plus facilement repérable sur le PMMA) nous avons placé la grille à une distance d'environ 1 cm après le foyer de la lentille. A cet endroit, nous avons mesuré une tache d'environ 0.6 mm de diamètre dans le plan de la grille. A partir de la courbe donnant la taille du waist du faisceau (figure (6.7)), cela correspondrait à une tache d'environ 0.7 mm de diamètre dans le plan de la surface de PMMA à une distance d'environ 2 mm de la grille (figure (6.8)).

La densité d'énergie par impulsion est donc de 0.7 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ dans le plan de la surface de PMMA.

Nous avons irradié le PMMA durant une heure. La densité d'énergie totale intégrée sur toute la durée d'exposition est d'environ 25 mJ/cm^2 dans le plan de la surface de PMMA. Une fois l'exposition terminée, comme prévu nous n'avons rien observé en ablation directe. Nous avons donc utilisé le développeur chimique. Pour localiser facilement la surface irradiée, nous l'avons éclairé avec un laser rouge He-Ne. Par transmission à travers le PMMA, nous avons réussi à repérer une petite zone contenant des bandes sombres correspondant à l'insolation de la grille. Nous avons obtenu une structure périodique sur environ 0.9 mm de long contenant 10 cratères ce qui est cohérent avec le diamètre de la tache estimée plus haut à 350 μm (à $1/e^2$) (figure (6.9)).

Nous avons mesuré le profil de notre échantillon au profilomètre (marque Dektak). La structure semble bien reproduire le profil d'intensité gaussien du faisceau VUV avec des cratères peu profonds sur les bords (15 nm) et plus profonds au centre (60 nm). Cette profondeur d'ablation maximale correspond à celle mesurée par Ferincz *et al.* (70 nm). La largeur à mi-hauteur des quatre cratères du milieu (situés entre 0.3 et 0.6 mm) est comprise entre 30 et 40 μm (l'espace vide de la grille étant de 20 μm).

2. Je tiens à remercier Francisco Perales de l'équipe IOA pour le prêt de cette grille pendant toute la durée des expériences.

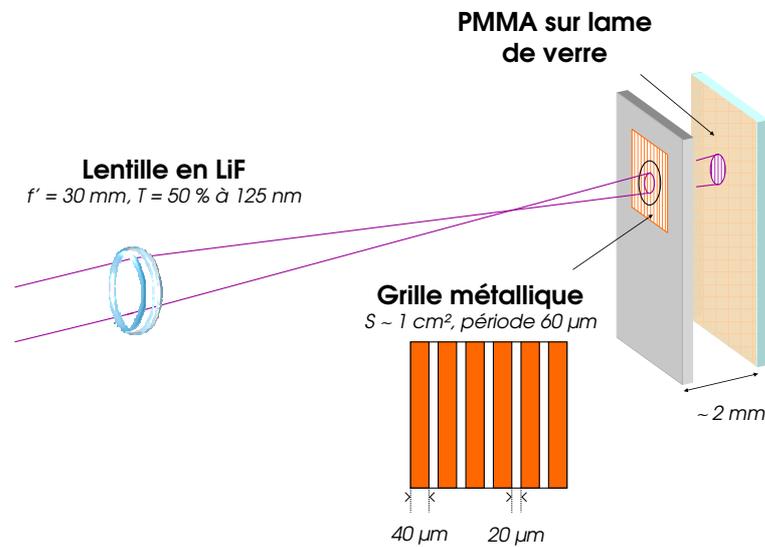


Figure 6.8 — Schéma expérimental de l'irradiation de la grille sur le PMMA par le faisceau VUV.

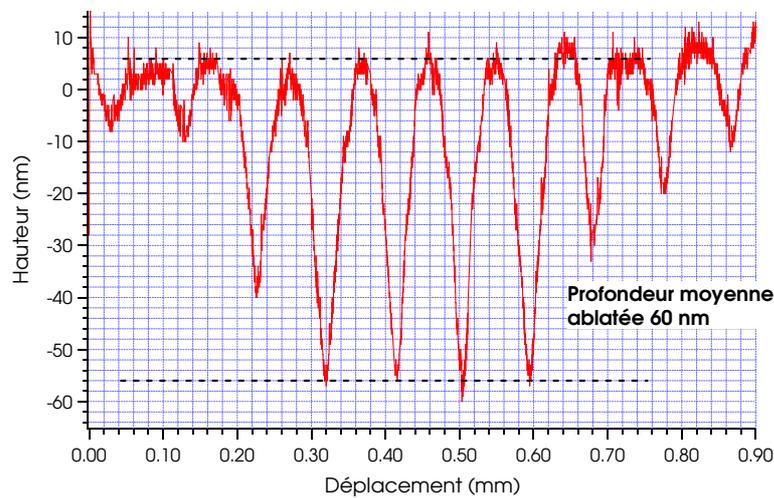


Figure 6.9 — Profil de structuration d'une grille de 40 μm de période mesuré à l'aide d'un profilomètre Dektak. Ce profil est obtenu par irradiation de PMMA pendant une heure avec une densité d'énergie par impulsion de 0.7 μJ/cm² dans le plan de la surface de PMMA. Cette surface se situe à environ 2 mm de la grille. La profondeur des cratères au centre est de 60 nm.

6.4 Expériences d'interférométrie

La réalisation d'une structure périodique d'environ $100\ \mu\text{m}$ de pas ayant été réalisée, nous pouvons envisager de mettre en place une expérience d'interférométrie pour obtenir cette fois un pas beaucoup plus petit et théoriquement jusqu'à $\lambda/2 = 62.5\ \text{nm}$ avec un simple interféromètre de Mach-Zender. Avant cela, nous avons mené une étude préliminaire quant à la stabilité des franges d'interférences dans la boîte à gants. En effet il faut savoir que cette boîte à gants est sujette à de multiples vibrations. Elle est d'une part reliée au reste de l'expérience par un tube en inox souple et d'autre part à une pompe primaire également reliée par un tube souple. Afin de minimiser la contribution des vibrations dues à la pompe nous l'avons suspendue par des câbles³.

6.4.1 Stabilité de la figure d'interférences

Lors de la mesure de la longueur de cohérence du faisceau visible à l'aide d'un interféromètre de Michelson, nous en avons profité pour déplacer cet interféromètre dans la boîte à gants et essayer d'évaluer qualitativement la stabilité de la figure d'interférences. En effet sur de grandes durées d'exposition (typiquement ici entre 30 min et 1 h), il ne faut pas que les franges se brouillent. Le schéma du montage est identique à celui présenté lors de la mesure de la longueur de cohérence du faisceau visible (paragraphe (3.3.2) du chapitre 3).

Pour évaluer la stabilité des franges, nous avons étudié les effets des vibrations de la pompe et les flux générés par la circulation d'argon. Nous avons mesuré la dispersion spatiale de la figure d'interférences à différence de marche nulle pour avoir le contraste maximum. Comme on pouvait s'y attendre, la dispersion est réduite lorsque la pompe est suspendue (peu de différence si la pompe est éteinte) et la circulation d'argon coupée.

Enfin, pour évaluer la limitation de notre expérience nous avons comparé la stabilité des franges d'interférences avec la stabilité de pointé du faisceau laser seul. En moyennant sur un grand nombre d'impulsions, nous avons remarqué que la figure d'interférences se déplaçait toujours à l'intérieur de l'ellipse définissant la dispersion moyenne des impacts du faisceau laser seul. On en conclut donc que la stabilité des franges d'interférences sera limitée par le laser lui-même.

3. Je tiens à remercier Michel Fosse de l'atelier de mécanique qui s'est chargé de réaliser ce système « anti-vibrations ».

6.4.2 L'interféromètre

Avant de mettre en place une expérience d'interférométrie, il faut s'assurer que la longueur de cohérence du rayonnement VUV soit suffisamment grande (de plusieurs cm) pour pouvoir obtenir facilement des franges d'interférences. Nous avons mesuré une longueur de cohérence de 7 cm (paragraphe (3.3.2) du chapitre 3).

Une autre difficulté est de disposer d'une lame séparatrice 50/50 à 125 nm. Je tiens à remercier Mmes Cuniot-Ponsard et Bridou du groupe « Systèmes et Composants Optiques » du Laboratoire Charles Fabry qui ont réalisé à notre demande une lame spécifique (coefficients de réflexion et de transmission égaux) à 125 nm par dépôt de couches minces.

Caractérisation de la lame séparatrice

Après une simulation théorique (figure (6.10)), des coefficients de réflexion et de transmission $R = T = 43 \%$ et d'absorption $A = 14 \%$ ont été obtenus à 45° pour une épaisseur de MgF_2 de 25.5 nm déposée sur une épaisseur de 9 nm d'aluminium, le tout sur un substrat en LiF d'1 mm d'épaisseur ($T = 87 \%$ à 125 nm). L'épaisseur de la couche d'aluminium réellement déposée a été mesurée au profilomètre et vaut 13 nm. Dans ce cas les coefficients de réflexion et de transmission ne sont plus égaux et valent $R = 55 \%$ et $T = 28 \%$ (avec une absorption $A = 17 \%$). Expérimentalement, nous avons mesuré des coefficients de transmission $T = 13 \%$ et de réflexion $R = 38 \%$ à 45° (figure (6.11)). Cela conduit à un coefficient d'absorption élevé $A = 49 \%$, plus important que celui qui était estimé théoriquement.

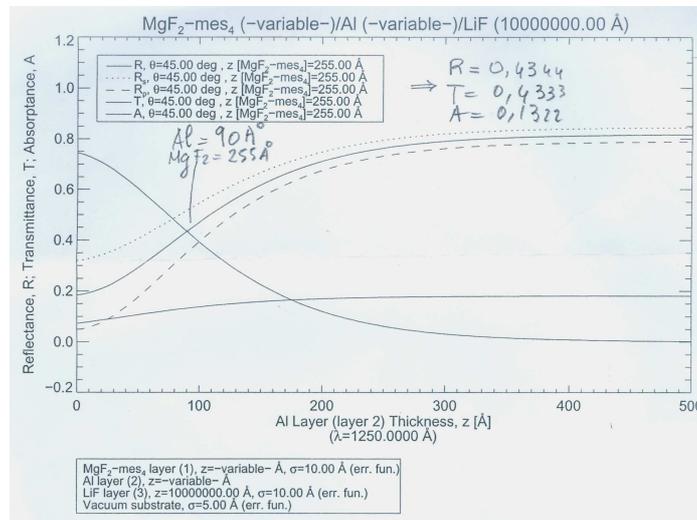


Figure 6.10 — Courbe théorique des coefficients de transmission, de réflexion et d'absorption de la lame séparatrice en fonction de l'épaisseur de la couche d'aluminium (à 45°, pour $\lambda = 125 \text{ nm}$ et pour une épaisseur de 25 nm de MgF₂ déposée par dessus). Pour 9 nm d'aluminium $R = T = 43 \%$. Cette courbe nous a été transmise par Mmes Cuniot-Ponsard et Bridou du Laboratoire Charles Fabry.

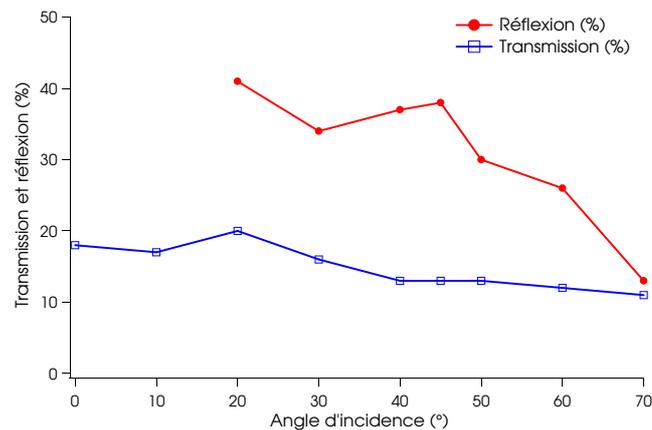


Figure 6.11 — Mesures expérimentales des transmissions et réflexions de la lame séparatrice en fonction de l'angle d'incidence à 125 nm. A 45°, nous avons mesuré $T = 13 \%$ et $R = 38 \%$.

Réalisation de l'interféromètre

Nous avons décidé de choisir une configuration d'interféromètre (figure (6.12)) qui nous permet facilement de fixer nous-même la « longueur » de la figure d'interférences la plus grande possible (dizaines de μm). L'interfrange i que l'on peut obtenir est donné par :

$$i = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} \quad (6.3)$$

où θ représente l'angle d'inclinaison entre les deux faisceaux VUV (généralement l'angle entre les deux miroirs). Ainsi, le plus petit interfrange que l'on peut obtenir serait de $\lambda/2$ (67.5 nm à 125 nm ici). Si l'angle entre les faisceaux est trop grand, on obtiendra un interfrange de quelques centaines de nm et une zone de recouvrement trop petite pour être facilement observable par la suite (pour $\theta > 40^\circ$, $i < 100$ nm). Une zone d'irradiation plus grande implique une densité d'énergie plus faible et donc une plus grande difficulté à structurer le PMMA.

A l'aide d'une lentille en LiF de 133 mm de focale, nous avons réussi à détecter séparément à travers un diaphragme, le faisceau VUV transmis directement par la lame séparatrice et le faisceau VUV réfléchi par la lame puis par un miroir ($T = 50\%$ à 125 nm). Dans le plan du diaphragme, nous avons mesuré un diamètre de 200 μm (à $1/e^2$) pour le faisceau VUV transmis. Nous avons choisi un diaphragme de 400 μm de diamètre plus grand que le diamètre des faisceaux afin de s'assurer que la totalité des faisceaux passe bien dans le diaphragme. Nous avons réussi à faire passer séparément les faisceaux VUV (le transmis et le réfléchi) dans le diaphragme sans perte importante (les intensités avant et après le diaphragme sont les mêmes). Une fois le diaphragme correctement positionné, nous l'avons remplacé par un échantillon de PMMA. Les densités d'énergie apportées par les faisceaux VUV transmis et réfléchi sont respectivement de 1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (0.33 nJ d'énergie par impulsion) et de 1.5 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ par impulsion (0.48 nJ d'énergie par impulsion). On voit ici que grâce au miroir VUV (qui rajoute une perte de 50 % supplémentaire pour le faisceau réfléchi par la lame) on arrive à obtenir des intensités de faisceaux réfléchi et transmis comparables. Nous avons exposé un premier échantillon en différents endroits avec des durées d'exposition de 10, 25 et 45 min et un deuxième échantillon pendant 75 min. Malheureusement après développement chimique nous n'avons rien observé. Les raisons peuvent être la mauvaise superposition des faisceaux réalisée dans le diaphragme de 400 μm de diamètre ou le brouillage des franges pendant la durée de l'exposition.

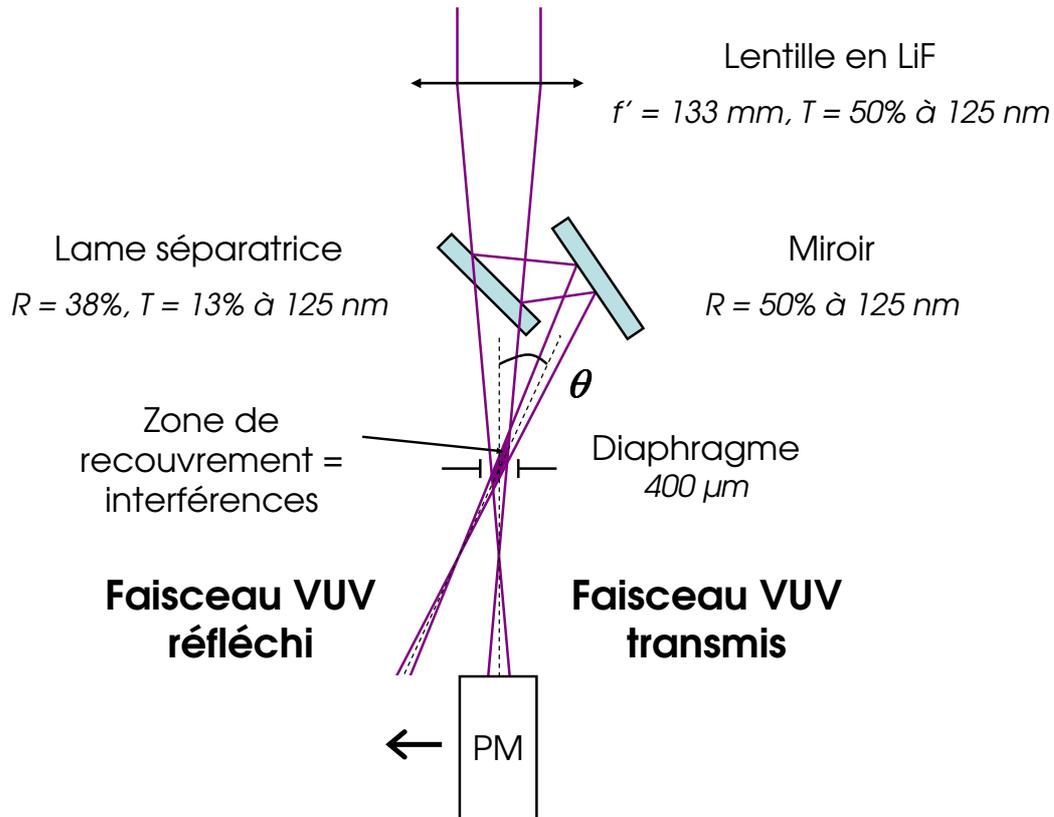


Figure 6.12 – Interféromètre dans lequel les faisceaux VUV transmis et réfléchi se superposent dans le diaphragme pour constituer la figure d'interférences.

6.5 Conclusion du chapitre

En conclusion, nous avons réussi à réaliser une structure périodique par lithographie sur une surface d'environ 1 mm^2 de PMMA, de $100 \mu\text{m}$ de pas et 60 nm de profondeur. Des expériences préliminaires d'interférométrie ont été réalisées mais n'ont pas débouché sur une structuration du PMMA. Des expériences complémentaires doivent être réalisées afin de savoir si l'absence de structuration peut être attribuée au brouillage des franges dû aux vibrations de la boîte à gants.

Conclusion et perspectives

Durant cette thèse, nous avons montré qu'une technique originale basée sur l'ablation du mercure liquide permet d'augmenter l'efficacité de conversion de la source à 125 nm. Nous avons également montré que la manipulation du faisceau VUV est rendue beaucoup plus simple dans une boîte à gants que dans le vide. Des premiers pas vers la lithographie par interférométrie ont été franchis.

Ainsi l'énergie VUV peut être augmentée d'un ordre de grandeur en présence de la plume d'ablation (de deux ordres de grandeur pour des densités d'énergie faibles) et avec une pression de 0.25 à 0.5 bar d'argon permettant ainsi de mieux confiner le milieu non linéaire. Cette amplification est obtenue lorsque les faisceaux fondamentaux passent au plus près de la surface du mercure, là où la densité est maximale, et lorsque le laser de vaporisation n'est pas directement focalisé sur la surface (0.1 mm²), correspondant à des densités d'énergie de l'ordre de 0.1 J/cm². De plus cette énergie reste supérieure à 80 % du maximum sur une durée d'environ 15 μ s (contre 0.6 μ s dans le vide). Ainsi en plus d'augmenter l'énergie de la source, l'argon permet aussi d'allonger la durée de l'interaction non linéaire à plusieurs μ s.

Afin de mieux comprendre les phénomènes physiques qui sont mis en jeu, une caractérisation complète de la plume d'ablation a été menée. Des expériences d'imagerie et de spectroscopie résolues en temps nous ont permis de suivre l'évolution rapide de la luminescence de la plume. Pour deux surfaces d'irradiation différentes (0.1 mm² et 1 mm²) conduisant à des géométries d'expansion différentes, nous avons pu déduire la composition de la plume, estimer sa température, les vitesses des différentes espèces ainsi que la densité d'atomes à l'état fondamental présente au moment de l'interaction non linéaire.

Différents indices concordants (caractère multi-raies du signal de fluorescence induite par laser, absence d'émission propre de la plume près de la surface, obtention d'une vitesse de dérive très faible en ajustant la distribution de temps de vol expérimentale avec une distribution de vitesse de Maxwell-Knudsen) portent à croire que de nombreuses collisions surviennent dans une zone de quelques centaines de μ m au-dessus de la surface.

Nous avons ensuite étudié les modifications d'accord de phase induites par la plume d'ablation à l'aide d'un modèle décrivant l'évolution de l'intensité générée lors d'un

processus de somme de fréquences du troisième ordre, pour des faisceaux gaussiens et dans un milieu dont la densité peut prendre une forme arbitraire.

L'origine du délai optimal entre l'impulsion du laser ArF et les impulsions des lasers visible et UV n'est pas lié à un temps de vol simple, ni à un effet direct de la densité qui pourraient altérer les conditions d'accord de phase. Ce délai pourrait être lié à la présence, pour de faibles hauteurs et pour des délais < 700 ns, d'autres espèces qui absorbent le rayonnement VUV et/ou contrarient l'accord de phase. Les espèces excitées ne semblent pas jouer ce rôle (seules), les ions, quant à eux, sont plus rapides encore que les neutres et devraient disparaître au bout de ~ 100 ns ; il est donc possible d'envisager la présence d'agrégats voire de gouttelettes de mercure.

Dans des perspectives à court terme, il serait intéressant d'utiliser d'autres lasers de vaporisation à d'autres longueurs d'onde mais pour des angles d'incidence différents. A partir de lasers de plus grande énergie, on pourrait répartir la densité d'énergie sur des surfaces plus grandes et ainsi étudier des géométries de plume variées. Cependant nous avons vu l'existence d'un écrantage plasma (« plasma shielding ») limitant le nombre d'atomes vaporisés à cause de l'absorption de l'énergie incidente par la plume.

Pour continuer les expériences d'interférométrie, des mesures plus poussées sur la stabilité de l'interféromètre et de la boîte à gants pourrait être menées. La visualisation des franges d'interférence à l'aide d'une caméra permettrait également de mettre en place un interféromètre de Michelson. L'observation du faisceau VUV avec la caméra est en soit intéressante et fait partie de la caractérisation du faisceau.

Pour pousser plus loin la simplicité d'utilisation de la source, des solutions pourraient être envisagées pour rendre la source encore plus compacte comme par exemple l'emploi d'un seul laser OPO non accordable et d'un seul laser Nd :Yag utilisé avec deux impulsions (deux cellules de Pockels dans une cavité et un seul barreau) : la première pour créer la vaporisation du mercure, la deuxième pour pomper l'OPO.

Nous avons également montré que le principe d'ablation par laser sur le mercure liquide pourrait également s'appliquer pour les métaux solides dont l'obtention de vapeurs métalliques reste compliquée.

Parmi les perspectives d'amélioration de la source, on pourrait étendre la fenêtre d'interaction sur des durées supérieures à la dizaine de μs avec un confinement par l'argon plus important. Cela demanderait de revoir la conception de la cuve à mercure afin de pouvoir focaliser plus fortement les faisceaux sans pour autant générer un rayonnement VUV qui soit soumis à des effets de saturation. En effet, il peut être intéressant d'étudier d'autres régimes temporels : ps voire fs (bien que dans ce cas on ne puisse plus bénéficier de l'exaltation de la susceptibilité non linéaire au voisinage des résonances), μs qui peut être utile pour gagner de la puissance crête tout en conservant des impulsions longues et donc des spectres étroits. Dans ce cas, l'augmentation du confinement que nous avons mis en évidence dans l'argon peut s'avérer utile par exemple pour le refroidissement par laser d'atomes d'(anti-)hydrogène à 121.6 nm (Lyman- α) dans la continuité des travaux menés sur les sources quasi-continues Lyman- α .

Bibliographie

- [1] I. E. FERINCZ, Cs. TÓTH et J. F. YOUNG, « Imaging characteristics of poly(methyl methacrylate) at vacuum ultraviolet wavelengths ». J. Vac. Sci. Technol. B **15** (4), 828–832 (1997).
- [2] V. PETROV, F. NOACK, D. SHEN, F. PAN, G. SHEN, X. WANG, R. KOMATSU et V. ALEX, « Application of the nonlinear crystal SrB_4O_7 for ultrafast diagnostics converting to wavelengths as short as 125 nm ». Optics Letters **29** (4), 373–375 (2004).
- [3] K. SHIMAMURA, H. SATO, A. BENSALAH, V. SUDESH, H. MACHIDA, N. SARUKURA et T. FUKUDA, « Crystal growth of fluorides for optical applications ». Cryst. Res. Technol. **36** (8-10), 801–813 (2001).
- [4] R. A. GANEEV, « High-order harmonic generation in a laser plasma : a review of recent achievements ». Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **40**, 213–253 (2007).
- [5] R. HILBIG et R. WALLENSTEIN, « Narrowband tunable VUV radiation generated by nonresonant sum- and difference-frequency mixing in xenon and krypton ». Applied Optics **21** (5), 913–917 (1982).
- [6] G. HILBER, A. LAGO et R. WALLENSTEIN, « Broadly tunable vacuum-ultraviolet/extreme-ultraviolet radiation generated by resonant third-order frequency conversion in krypton ». JOSA B **4** (11), 1753–1764 (1987).
- [7] L. CABARET, DELSART C. et C. BLONDEL, « High resolution spectroscopy of the hydrogen Lyman- α line Stark structure using a VUV single mode pulsed laser system ». Opt. Com. **61** (2), 116–119 (1987).
- [8] C. ALCARAZ, V. CARNIATO, F. LECADRE, P. ÇARÇABAL, M. BROQUIER, C. DEDONDER-LARDEUX et C. JOUVET, « Une ligne VUV au Serveur Laser du Centre Laser de l'Université Paris-Sud ». Conférence UVX 2008 pages 1–6 (2008).
- [9] S. J. HANNA, P. CAMPUZANO-JOST, E. A. SIMPSON, D. B. ROBB, I. BURAK, M. W. BLADES, J. W. HEPBURN et A. K. BERTRAM, « A new broadly tunable (7.4 - 10.2 eV) laser based VUV light source and its first application to aerosol

- mass spectrometry ». International Journal of Mass Spectrometry **279**, 134–146 (2009).
- [10] R. HILBIG et R. WALLENSTEIN, « Tunable VUV radiation generated by 2-photon resonant-frequency mixing in xenon ». IEEE J. Quant. El **19** (2), 194–201 (1983).
- [11] R. T. HODGSON et WYNNE J. J. SOROKIN, P. P. AND, « Tunable Coherent Vacuum-Ultraviolet Generation in Atomic Vapors ». Phys. Rev. Lett. **32** (7), 343–346 (1974).
- [12] S. C. WALLACE et G. ZDASIUK, « High-efficiency four-wave sum mixing in magnesium at 140 nm ». Appl. Phys. Lett. **28** (10), 449 (1976).
- [13] R. HILBIG et R. WALLENSTEIN, « Resonant sum and difference frequency mixing in Hg ». IEEE J. Quant. El **19** (12), 1759–1770 (1983).
- [14] R. MAHON et F. S. TOMKINS, « Frequency up-conversion to the VUV in Hg vapor ». IEEE J. Quant. El. **18** (5), 913–920 (1982).
- [15] F. S. TOMKINS et R. MAHON, « High-efficiency four-wave sum and difference mixing in Hg vapor ». Optics Letters **6** (4), 179–181 (1981).
- [16] F. S. TOMKINS et R. MAHON, « Generation of continuously tunable narrow-band radiation from 1 220 to 1 174 Å in Hg vapor ». Optics Letters **7** (7), 304–306 (1982).
- [17] P. R. HERMAN et B. P. STOICHEFF, « Tunable extreme-ultraviolet radiation from 105 to 87.5 nm using Hg vapor ». Optics Letters **10** (10), 502–504 (1985).
- [18] C. H. MULLER, D. D. LOWENTHAL, M. A. DEFACCIO et A. V. SMITH, « High-efficiency, energy-scalable, coherent 130-nm source by four-wave mixing in Hg vapor ». Optics Letters **13** (8), 651652 (1988).
- [19] K. S. E. EIKEMA, J. WALZ et T. W. HÄNSCH, « Continuous Wave Coherent Lyman- α Radiation ». Physical Review Letters **83** (19), 3828–3831 (1999).
- [20] K. S. E. EIKEMA, J. WALZ et T. W. HÄNSCH, « Continuous Coherent Lyman- α Excitation of Atomic Hydrogen ». Physical Review Letters **86** (25), 5679–5682 (2001).
- [21] M. SCHEID, D. KOLBE, F. MARKERT, W. HÄNSCH et J. WALZ, « Continuous-wave Lyman- α generation with solid-state lasers ». Optics express **17**, 11 274–11 280 (2009).
- [22] M. OBERST, J. KLEIN et T. HALFMANN, « Enhanced four-wave mixing in mercury isotopes, prepared by stark-chirped rapid adiabatic passage ». Optics Communications **264** (2), 463–470 (2006).
- [23] R. HECTOR et K. H. MEIWES-BROER, « VUV generation by frequency mixing in a mercury beam ». Optics Communications **123** (1-3), 155–160 (1996).
- [24] A. LAGO, G. HILBER et R. WALLENSTEIN, « Optical-frequency conversion in gaseous media ». Phys. Rev. A **36** (8), 3827–3836 (1987).
- [25] R. W. BOYD, Nonlinear optics. Academic Press, troisième édition (2008).

- [26] Y. C. HSU, C. M. YANG et B. R. CHANG, « Second harmonic generation in mercury vapor ». AIP Conf. Proc. **172** (1), 127–129 (1988).
- [27] D. S. BETHUNE, « Optical second-harmonic generation in atomic vapors with focused beams ». Phys. Rev. A. **23** (6), 3139–3151 (1981).
- [28] G. HILBER, D. J. BRINK, A. LAGO et R. WALLENSTEIN, « Optical-frequency conversion in gases using Gaussian laser beams with different confocal parameters ». Phys. Rev. A **38** (12), 6231–6239 (1988).
- [29] D. R. LIDE, Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc, 90^e édition (2009).
- [30] H. NKWAWO, Réalisation d'un laser ultraviolet par mélange de fréquences dans la vapeur de mercure. Thèse de doctorat, Université Paris XIII (1991).
- [31] L. MUSEUR, Réalisation d'un laser pour l'ultraviolet lointain et application à l'étude des processus de relaxation radiatifs et collisionnels de dimères et d'agregats de gaz rares. Thèse de doctorat, Université Paris XIII (1994).
- [32] D. RIEDEL, Fluorescence et processus photochimiques induits par une source cohérente pulsée VUV à 10 eV. Application à l'étude de la gravure de polymères organiques : PMMA et PTFE. Thèse de doctorat, Université Paris XIII (1998).
- [33] X. ZHANG, B. ZHU et Y. ZOU, « Generation of coherent radiation near 125 nm by two-photon resonant four-wave sum frequency generation in Hg vapor ». Chinese Physics **12** (3), 650–653 (1992).
- [34] J. BOKOR, R. R. FREEMAN, R. L. PANOCK et J. C. WHITE, « Generation of high-brightness coherent radiation in the vacuum ultraviolet by four-wave parametric oscillation in mercury vapor ». Optics Letters **6** (4), 182–183 (1981).
- [35] C. H. KWON, H. L. KIM et M. S. KIM, « Development of a coherent vacuum ultraviolet source at 104108 nm generated by four-wave sum frequency mixing in Hg vapor ». Rev. Sci. Instrum. **74** (5), 2939–2941 (2003).
- [36] D. NORMAND, J. MORELLEC et J. REIF, « Resonant multiphoton ionisation and third-harmonic generation in mercury vapour ». J. Phys. B : At. Mol. Phys. **16**, 227232 (1983).
- [37] L. NAHON, F. POLACK, B. LAGARDE, R. THISSEN, C. ALCARAZ, O. DUTUIT et K. ITO, « Complete characterization of SU5 : a VUV high resolution beam-line with variable polarizations ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **467-468** (1), 453–457 (2001).
- [38] T. EFTHIMIOPOULOS et E. KOUDOUMAS, « Intensity and resonance effects on the three-photon resonant third-harmonic generation in Hg ». Appl. Phys. B. **54**, 193–198 (1992).
- [39] W. L. SCHAICH, « Anomalous optical properties of liquid Hg ». Phys. Rev. B **37** (11), 6193–6199 (1987).
- [40] T. INAGAKI, E. T. ARAKAWA et M. W. WILLIAMS, « Optical properties of liquid mercury ». Phys. Rev. B **23** (10), 5246–5262 (1981).

- [41] R. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON et M. SANDS, Le cours de Physique de Feynman, Electromagnétisme 2. InterEditions (1979).
- [42] A. BOGAERTS, Z. CHEN, R. GIJBELS et A. VERTES, « Laser ablation for analytical sampling : what can we learn from modeling ? » Spectrochimica Acta Part B **58** (11), 1867–1893 (2003).
- [43] N. BRAS, J. C. JEANNET et D. PERRIN, « Energy transfer in mercury vapour following laser excitation of the state $7s\ ^1S_0$ by two-photon absorption ». J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **26**, 2289–2302 (1993).
- [44] A. V. SMITH, W. J. ALFORD et G. R. HADLEY, « Optimization of two-photon-resonant four-wave mixing : application to 130.2 nm generation in mercury vapor ». J. Opt. Soc. Am. B **5** (7), 1503–1519 (1988).
- [45] M. C. CASTEX. Thèse de doctorat, Université Paris (1968).
- [46] G. MARTIN et A. MOTTOLA, « Intensified CCDs investigate plasma plumes ». Laser Focus World **36** (7), 115–119 (2000).
- [47] J. F. READY, Effects of high power laser radiation. Academic Pr (1971).
- [48] S. S. WELLERSHOFF, J. HOHLFELD, J. GÜDDE et E. MATTHIAS, « The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals ». Appl. Phys. A **69**, S99–S107 (1999).
- [49] J. GÜDDE, J. HOHLFELD, J. G. MÜLLER et E. MATTHIAS, « Damage threshold dependence on electron-phonon coupling in Au and Ni films ». Appl. Surf. Sci. **127-129**, 40–45 (1998).
- [50] G. L. EESLEY, « Generation of non-equilibrium electron and lattice temperature in copper by picosecond laser pulses ». Phys. Rev. B **33**, 2144–2151 (1986).
- [51] R. K. SINGH et J. NARAYAN, « Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films : physics and theoretical model ». Phys. Rev. B **41** (13), 8843–8859 (1990).
- [52] S. AMORUSO, « Modeling of UV pulsed-laser ablation of metallic targets ». Appl. Phys. A **69**, 323–332 (1999).
- [53] A. V. BULGAKOV et N. M. BULGAKOVA, « Dynamics of laser-induced plume expansion into an ambient gas during film deposition ». J. Phys. D : Appl. Phys. **28**, 1710–1718 (1995).
- [54] F. GARRELIE, J. AUBRETON et A. CATHERINOT, « MC simulation of the laser-induced plasma plume expansion under vacuum : comparison with experiment ». J. Appl. Phys. **83**, 5075–5082 (1998).
- [55] F. GARRELIE, C. CHAMPEAUX et A. CATHERINOT, « Study by a Monte Carlo simulation of the influence of a background gas on the expansion dynamics of a laser-induced plasma plume ». Appl. Phys. A **69**, 45–50 (1999).
- [56] T. E. ITINA, J. HERMANN, PH. DELAPORTE et M. SENTIS, « Laser-generated plasma plume expansion : combined continuous-microscopic modeling ». Phys. Rev. E **66** (6), 0664061–06640612 (2002).

- [57] T. E. ITINA, J. HERMANN, PH. DELAPORTE et M. SENTIS, « Combined continuous-microscopic modeling of laser plume expansion ». Appl. Surf. Sci. **208-209**, 27–32 (2003).
- [58] J. DAWSON, P. KAW et B. GREEN, « Optical Absorption and Expansion of Laser-Produced Plasmas ». Phys. of Fluids **12** (4), 875–882 (1969).
- [59] R. K. SINGH, O. W. HOLLAND et J. NARAYAN. J. Appl. Phys. **68**, 233 (1990).
- [60] S. I. ANISIMOV, D. BÄUERLE et B. S. LUK'YANCHUK, « Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials ». Phys. Rev. B **48** (16), 12 076–12 081 (1993).
- [61] S. I. ANISIMOV, B. S. LUK'YANCHUK et A. LUCHES, « An analytical model for three-dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime ». Appl. Surf. Sci. **96-98**, 24–32 (1996).
- [62] S. S. HARILAL, C. V. BINDHU, M. S. TILLACK, F. NAJMABADI et A. C. GAERIS, « Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases ». J. Appl. Phys. **93**, 2380–2388 (2003).
- [63] P. LI, D. LIM et J. MAZUMDER, « Diagnostics of nanosecond dynamics of the plasma produced during KrF excimer laser ablation of zirconia in vacuum ». J. Appl. Phys. **92**, 666–671 (2002).
- [64] X. L. MAO, W. T. CHAN, M. A. SHANNON et R. E. RUSSO, « Plasma shielding during picosecond laser sampling of solid materials by ablation in He vs. Ar atmosphere ». J. Appl. Phys. **74**, 4915–4922 (1993).
- [65] S. S. MAO, X. MAO, R. GREIF et R. E. RUSSO, « Initiation of an early-stage plasma during picosecond laser ablation of solids ». Appl. Phys. Lett. **77**, 2464–2466 (2000).
- [66] S. S. MAO, X. MAO, R. GREIF et R. E. RUSSO, « Simulation of a picosecond laser ablation plasma ». Appl. Phys. Lett. **76**, 3370–3372 (2000).
- [67] S. S. HARILAL, C. V. BINDHU, V. P. N. NAMPOORI et C. P. G. VALLABHAN, « Influence of ambient gas on the temperature and density of laser produced carbon plasma ». Appl. Phys. Lett. **72** (2), 167–169 (1998).
- [68] W. T. CHAN, A. P. K. LEUNG, X. L. MAO et R. E. RUSSO, « Effects of gas environment on picosecond laser ablation ». Appl. Surf. Sci. **127-129**, 269–273 (1998).
- [69] A. P. K. LEUNG, W. T. CHAN, X. L. MAO et R. E. RUSSO, « Influence of gas environment on picosecond laser ablation sampling efficiency and ICP conditions ». Anal. Chem. **70**, 4709–4716 (1998).
- [70] J. SCHOU, S. AMORUSO et J. G. LUNNEY, Laser Ablation and its Applications, Chapter 4 : Plume dynamics, volume 129. Springer (2007).
- [71] YA. R. ZEL'DOVICH et YU. P. RAIZER. Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena pages 1–944 (2001).
- [72] J. G. LUNNEY et R. JORDAN, « Pulsed laser ablation of metals ». Appl. Surf. Sci. **127-129**, 941–946 (1998).

- [73] S. CHÉNAIS, S. FORGET, L. PHILIPPET et M. C. CASTEX, « Enhanced generation of vacuum-ultraviolet radiation by four-wave mixing in mercury using pulsed laser vaporization ». Appl. Phys. B **89**, 223–229 (2007).
- [74] A. KAR et J. MAZUMDER, « Mathematical model for laser ablation to generate nanoscale and submicrometer-size particles ». Phys. Rev. E **49** (1), 410–419 (1994).
- [75] Z. ZHANG, Z. X. HAN et G. S. DULIKRAVICH, « Numerical simulation of laser-induced plasma during pulsed laser deposition ». J. Appl. Phys. **90**, 5889–5897 (2001).
- [76] H. S. CARSLAW et J. C. JAEGER, Conduction of heat in solids. Oxford University Press, deuxième édition (1959).
- [77] F. HENSEL et E. U. FRANCK, « Metal-Nonmetal Transition in Dense Mercury Vapor ». Rev. Mod. Phys. **40** (4), 697–703 (1968).
- [78] M. BERTIN, J. P. FAROUX et J. RENAULT, Thermodynamique. Cours de physique classes préparatoires 1^{er} cycle universitaire. Dunod, troisième édition (1989).
- [79] N. Y. BYKOV, N. M. BULGAKOVA, A. V. BULGAKOV et G. A. LOUKIANOV, « Pulsed laser ablation of metals in vacuum : DSMC study versus experiment ». Appl. Phys. A **79**, 1097–1100 (2004).
- [80] N. M. SHAIKH, S. HAFEEZ, B. RASHID, S. MAHMOOD et M. A. BAIG, « Optical emission studies of the mercury plasma generated by the fundamental, second and third harmonics of a Nd :YAG laser ». J. Phys. D : Appl. Phys. **39** (20), 4377–4385 (2006).
- [81] A. GOMES, A. AUBRETON, J. J. GONZALEZ et S. VACQUIÉ, « Experimental and theoretical study of the expansion of a metallic vapour plasma produced by laser ». J. Phys. D : Appl. Phys. **37** (5), 689–696 (2004).
- [82] M. CAPITELLI, A. CASAVOLA, G. COLONNA et A. DE GIACOMO, « Laser-induced plasma expansion : theoretical and experimental aspects ». Spectrochimica Acta Part B **59**, 271289 (2004).
- [83] J. C. S. KOOLS, Laser ablation and deposition of metals. Thèse de doctorat, Thesis Technische Univ. Eindhoven (1992).
- [84] P. AUBOURG, M. AUTRIC, J. BOULMER, P. BRAULT, A. CATHERINOT, C. CHALÉARD, P. DUVERNEUIL, E. FOGARASSY, B. FONTAINE, C. GIRAULT, B. GODARD, J. HERMANN, S. LAZARE, C. LEBORGNE, P. MAUCHIEN, G. PETITE, D. SPANJAARD, J. P. ROMAIN, A. L. THOMANN et B. VANNES, Ecole thématique du CNRS sur l’ablation laser, pages 1–560 (1996).
- [85] H. DANG et Q. Z. QIN, « Velocity distributions of laser ablated species from a $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ target ». Appl. Surf science **151** (3-4), 180–188 (1999).
- [86] T. M. DI PALMA, S. ORLANDO, A. GIARDINI-GUIDONI, A. J. PAUL, J. W. HASTIE et A. MELE, « Composition and gas dynamics of laser ablated AlN plumes ». Appl. Surf science **86**, 68–73 (1995).

- [87] Q. Z. QIN, Z. H. HAN et H. J. DANG, « An angle-resolved time-of-flight mass spectrometric study of pulsed laser ablated Ta₂O₅ ». J. Appl. Phys. **83** (11), 6082–6088 (1998).
- [88] S. ACQUAVIVA et M. L. DE GIORGI, « Fast photography of XeCl laser-induced plasma of graphite in vacuum and in nitrogen atmosphere ». J. Phys.B : At. Mol. Opt. Phys. **36** (2), 247–260 (2003).
- [89] H. WANG, H. OHBA, M. SAEKI, M. MIYABE, T. SHIBATA, H. MIYATAKE et H. IIMURA, « Velocity and metastable state population distributions of neodymium atoms produced by laser ablation ». Appl. Phys. B **81** (8), 1127–1133 (2005).
- [90] S. LAVILLE, C. GOUEGUEL, H. LOUDYI, F. VIDAL, M. CHAKER et M. SABSABI, « Laser-induced fluorescence detection of lead atoms in a laser-induced plasma : An experimental analytical optimization study ». Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy **64** (4), 347–353.
- [91] O. A. NOVODVORSKY, O. D. KHRAMOVA, E. O. FILIPPOVA, C. WENZEL et J. W. BARTHA, « Energy distribution of ions in plasma formed by laser ablation of metallic Nb and Ta targets ». Optics and Laser in Engineering **32**, 449–457 (2000).
- [92] R. KELLY et R. W. DREYFUS, « On the effect of knudsen layer formation on studies of vaporization, sputtering and desorption ». Surface science **198**, 263–276 (1988).
- [93] I. NOORBATCHA, R. T. LUCCHESI et Y. ZEIRI, « Monte Carlo Simulations of Gas-Phase Collisions in Rapid Desorption of Molecules from Surfaces ». J. Chem. Phys. **86**, 5816–5824 (1987).
- [94] T. YTREHUS, « Rarefied Gas Dynamics, AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics Series, ed. J. L. Potter » **51** (2), 1197 (1977).
- [95] M. ROSSA, C. RINALDI et J. FERRERO, « Internal state populations and velocity distributions of monatomic species ejected after the 1 064 nm laser irradiation of barium ». Journal of Applied physics **105** (6), 063 306 (2009).
- [96] F. CLAYSENS, S. J. HENLEY et M. N. R. ASHFOLD, « Comparison of the ablation plumes arising from ArF laser ablation of graphite, silicon, copper, and aluminum in vacuum ». Journal of Applied Physics **94**, 22032211 (2003).
- [97] R. A. AL-WAZZAN, J. M. HENDRON et T. MORROW, « Spatially and temporally resolved emission intensities and number densities in low temperature laser-induced plasmas in vacuum and in ambient gases ». Applied Surface Science **96-98**, 170–174 (1996).
- [98] D. B. GEOHEGAN, C. CHAMPEAUX et A. CATHERINOT, « Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high T_c superconductor film growth ». Thin Solid Films **220**, 138–145 (1992).
- [99] M. HARNAFI et B. DUBREUIL, « Characterization and analysis of the CO₂ laser-induced ablation of lithium target via laser-induced fluorescence and absorption spectroscopy of emitted atoms ». J. Appl. Phys. **69** (11), 7565–7571 (1991).

- [100] H. SCHITTENHELM, G. CALLIES, P. BERGER et H. HÜGEL, « Time-resolved interferometric investigations of the KrF-laser-induced interaction zone ». Applied Surface Science **109-110**, 493–497 (1997).
- [101] C. CHALEARD, N. ANDRE, C. GEERTSEN, J. L. LACOUR, C. NOUVELLON et P. MAUCHIEN, « Analyse spectroscopique d'un plasma laser produit à pression atmosphérique ». Annales de Physique **22** (1-2), 1–8 (1997).
- [102] A. V. SMITH et W. J. ALFORD, « Vacuum ultraviolet oscillator strengths of Hg measured by sum-frequency mixing ». Phys. Rev. A **33** (5), 31723180 (1986).
- [103] A. SKERBELE, K. J. ROSS et EN. LASSETTR, « Electron-impact spectrum of mercury vapor ». Journ. Chem. Phys. (10).
- [104] F. AGUILLOU, A. LEBÉHOT, J. ROUSSEAU et J. CAMPARGUE. Chem. Phys. **86**, 5246 (1987).
- [105] G. C. BJORKLUNG. IEEE J. Quantum Electron. **11**, 287 (1975).
- [106] A. V. SMITH et W. J. ALFORD, « Practical guide for 7S resonant frequency mixing in mercury : generation of light in the 230185 and 140-120 nm ranges ». J. Opt. Soc. Am. B **4** (11), 1765–1770 (1987).
- [107] C. C. WANG et L. I. DAVIS, « Saturation of Resonant Two-Photon Transitions in Thallium Vapor ». Phys. Rev. Lett. **35** (10), 650–653 (1975).
- [108] E. KOUDOUMAS et T. EFTHIMIOPOULOS, « Two-photon resonant third harmonic generation in Hg ». Laser Chem. **13**, 129–142 (1993).
- [109] R. Q. KUBIAK, G. D. ET HWANG, M. T. SCHULBERG, D. A. TICHENOR et K. EARLY, « Chemically amplified soft-x-ray resists : sensitivity, resolution, and molecular photodesorption ». Applied Optics **32** (34), 7036–7043 (1993).
- [110] R. J. HAWRYLUK, H. I. SMITH, A. SOARES et A. M. HAWRYLUK, « Energy dissipation in a thin polymer film by electron beam scattering : Experiment ». J. Appl. Phys. **46** (6), 2528–2537 (1975).
- [111] J. S. GREENEICH, « Developer Characteristics of Poly-(Methyl Methacrylate) Electron Resist ». J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol. **122** (7), 970–976 (1975).
- [112] D. RIEDEL et M. C. CASTEX, « Effective absorption coefficient measurements in PMMA and PTFE by clean ablation process with a coherent VUV source at 125 nm ». Appl. Phys. A **69** (4), 375–380 (1999).
- [113] J. M. CARTER, R. C. FLEMING, T. A. SAVAS, M. E. WALSH et T. B. O'REILLY, « Interference Lithography ». MTL Annual Report 2003 pages 186–188 (2003).
- [114] R. MOTA, R. PARAFITA, A. GIULIANI, M. J. HUBIN-FRANSKIN, J. M. C. LOURENCO, G. GARCIA, S. V. HOFFMANN, N. J. MASON, P. A. RIBEIRO, M. RAPOSO et P. LIMA-O-VIEIRA, « Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation ». Chemical Physics Letters **416** (1-3), 152–159 (2005).
- [115] G. BRASSEUR et S. SOLOMON, Aeronomy of the middle atmosphere. D. Reidel Publishing Company, deuxième édition (1986).

-
- [116] K. WATANABE, F. MARMO et E. C. Y. INN, « Formation of the D layer ». Physical Review **90** (1), 155–156 (1953).
- [117] S. M. HOOKER et C. E. WEBB, « Progress in Vacuum Ultraviolet Lasers ». Progress in Quantum Electronics **18** (3), 227–274 (1994).
- [118] A. N. ZAIDEL et E. Y. SHREIDER, « Vacuum Ultraviolet Spectroscopy » pages 1–408 (1970).
- [119] P. TZANKOV, O. STEINKELLNER, J. ZHENG, M. MERO, W. FREYER, A. HUSAKOU, I. BABUSHKIN, J. HERRMANN et F. NOACK, « High-power fifth-harmonic generation of femtosecond pulses in the vacuum ultraviolet using a Ti : sapphire laser ». Optics Express **15** (10), 6389–6395 (2007).
- [120] P. BOHER, P. EVRARD, O. CONDAT, C. DOS REIS, C. DEFRANOUX, J. P. PIEL, J. L. STEHLE et E. BELLANDI, « Automated metrology system including VUV spectroscopic ellipsometry and X-ray reflectometry for 300 mm silicon microelectronics ». Thin Solid Films **455456**, 798–803 (2004).

Annexes

Annexe 1 : Origine physique des effets non linéaires

L'apparition de la lumière laser a conduit à la découverte de nouvelles propriétés de la matière ou de l'interaction lumière-matière, qui sont devenues accessibles grâce aux fortes intensités. En optique linéaire les propriétés optiques d'un matériau dépendent de la fréquence de la lumière, de sa polarisation, de sa direction de propagation. En optique non linéaire, elles peuvent aussi dépendre de l'intensité lumineuse et conduire à l'apparition de nouvelles fréquences comme l'addition ou la soustraction de la fréquence des rayonnements ou bien la génération de rayonnements « jumeaux » de fréquences accordables. En effet, le champ électrique de la lumière laser devient comparable au champ intra-atomique E_{at} responsable du lien entre électrons et cœur ionique ($E_{at} = e/(4\pi\epsilon_0 a_0^2) = 5 \times 10^{11}$ V/m, ce qui conduit à une intensité $I_{at} = \frac{1}{2}\epsilon_0 c E_{at}^2 = 3.5 \times 10^{16}$ W/cm²). La réponse optique linéaire caractérisée par un indice de réfraction indépendant du champ électrique de l'onde excitatrice, c'est-à-dire une polarisation induite proportionnelle à l'amplitude du champ laser, cesse alors d'être valable. Ainsi, il apparaît une non-linéarité dans l'expression de la polarisation d'un milieu. Les phénomènes d'optique non linéaires sont donc « non linéaires » dans le sens où ils se produisent lorsque la réponse du matériau (sa polarisation) à un champ optique appliqué dépend de manière non linéaire de l'amplitude de ce champ. Par exemple, la génération de deuxième harmonique apparaît comme un résultat de la partie de la réponse qui dépend quadratiquement de l'amplitude du champ optique appliqué. L'intensité de la lumière générée à la fréquence double tend donc à augmenter avec le carré de l'intensité de la lumière laser appliquée.

De manière à comprendre l'origine physique des effets non linéaires, nous allons illustrer sur un modèle classique d'électron élastiquement lié l'existence d'une non-linéarité dans l'interaction entre un matériau et un faisceau laser. Un modèle plus rigoureux fait appel à la mécanique quantique et au formalisme de la matrice densité car il permet d'expliquer :

- La dépendance fréquentielle des susceptibilités non linéaires lorsque le milieu a plusieurs résonances (ce qui est toujours le cas en pratique), et en particulier les différentes exaltations au voisinage des résonances.

- La dépendance des susceptibilités non linéaires avec les populations des différents niveaux.

Le modèle classique ne permet pas d'aboutir à l'expression complète de la susceptibilité non linéaire. Il est limité à une seule fréquence de résonance et ne tient pas compte de la probabilité de chaque transition (appelée « force d'oscillateur »). Un matériau peut être essentiellement modélisé comme un ensemble de particules chargées : ions et électrons. Soumises à un champ électrique, les charges tendent à se déplacer. Néanmoins, les ions positifs ayant toujours une masse considérablement supérieure à celle des électrons, on peut considérer en première approximation que seuls les électrons sont animés d'un mouvement.

Dans un matériau conducteur, les électrons peuvent se déplacer à travers le matériau aussi longtemps que le champ électrique est appliqué, donnant lieu à un courant électrique. Dans un diélectrique, les particules chargées, fortement liées les unes aux autres, s'éloignent légèrement de leur position d'origine en présence d'un champ électrique. Ces petits déplacements élémentaires se traduisent par l'apparition dans le matériau d'un moment dipolaire électrique induit.

Sous l'action du champ électrique $\vec{E}(z,t)$ sinusoïdal d'une onde laser (champ oscillant à une fréquence de l'ordre de 10^{13} à 10^{15} Hz), les charges d'un diélectrique (les électrons) sont soumises à un mouvement oscillant de même fréquence, formant un ensemble de dipôles oscillants. De façon générale, la réponse d'un électron à un champ électrique optique correspond à celle d'une particule dans un potentiel anharmonique (l'extension spatiale du potentiel ne pouvant pas être infinie pour des raisons physiques). On peut décrire une telle situation à l'aide d'un modèle simple où l'électron de masse m et de charge $-e$ est lié au cœur ionique de l'atome par l'intermédiaire d'un ressort, les dipôles étant supposés tous orientés dans la direction du champ électrique $\vec{E}(z,t)$ (figure (A1.1)).

L'évolution de l'écart à l'équilibre z de l'électron sous l'effet du champ électrique $\vec{E}(z,t)$ sinusoïdal est alors régie par une équation du type :

$$\sum \vec{F} = m\ddot{z}(z,t)\vec{u} = \vec{F}_e(z,t) + \vec{F}_f(z,t) + \vec{F}_r(z,t) \quad (\text{A1})$$

Dans cette équation apparaissent trois forces :

- La force de Coulomb exercée sur l'électron par le champ électrique $\vec{E}(z,t)$, force qui induit son oscillation :

$$\vec{F}_e(z,t) = -eE(z,t)\vec{u} \quad (\text{A2})$$

- La force de frottement proportionnelle à la vitesse (γ est le taux d'amortissement lié au rayonnement dipolaire) :

$$\vec{F}_f(z,t) = -2m\gamma\dot{z}(z,t)\vec{u} \quad (\text{A3})$$

- Pour de petits déplacements de l'électron autour de la position d'équilibre O, la force de rappel $\vec{F}_r(z,t)$ exercée par l'atome sur l'électron est de type ressort :

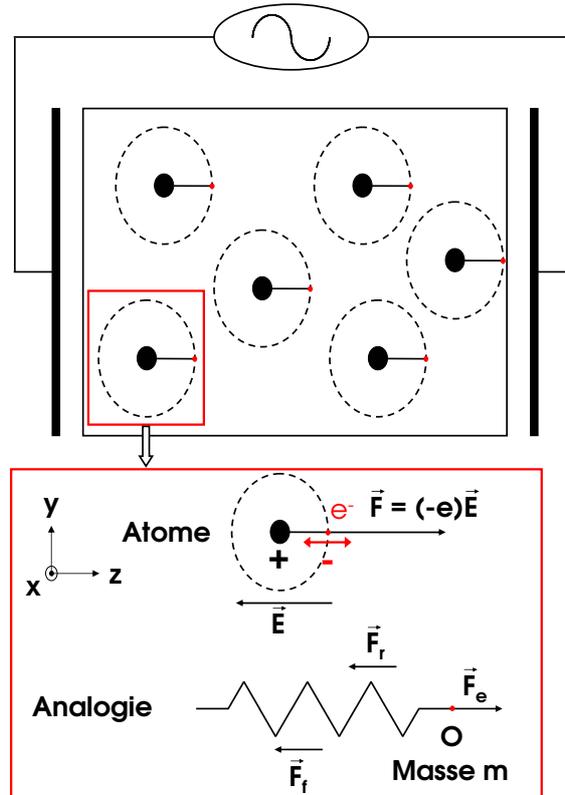


Figure A1.1 – Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique oscillant de fréquence optique (haut). Représentation du mouvement d'un électron par analogie avec une masse ponctuelle m soumise à une force due au champ électrique \vec{E} de fréquence ω et maintenue au voisinage de sa position d'équilibre O par un ressort exerçant une force de rappel \vec{F}_r et une force de frottement \vec{F}_f (bas).

$$\vec{F}_r(z,t) = -m\omega_0^2 z(t) \vec{u} \quad (\text{A4})$$

Cette force est liée au potentiel d'énergie par l'équation :

$$U(z,t) = - \int \vec{F}_r(z,t) \cdot d\vec{z} \quad (\text{A5})$$

Pour des déplacements plus importants, l'élongation devient trop grande et le potentiel ne peut plus être considéré comme quadratique. Il faut alors ajouter un deuxième terme qui correspond à une correction anharmonique (développement limité en z) :

$$\begin{aligned} \vec{F}_r(z,t) &= (-m\omega_0^2 z(t) - maz(t)^2 + mbz(t)^3 + \dots) \vec{u} \\ &= -m\omega_0^2 z(t) \left(1 + \frac{a}{\omega_0^2} z(t) - \frac{b}{\omega_0^2} z(t)^2 + \dots \right) \vec{u} \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

où ici ω_0 est la fréquence de résonance de l'électron et a et b sont des paramètres qui caractérisent la force de la non-linéarité de la réponse. A partir des relations (A5) et (A6), on obtient :

$$U(z,t) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 z(t)^2 + \frac{1}{3}maz(t)^3 - \frac{1}{4}mbz(t)^4 + \dots \quad (\text{A7})$$

On retrouve dans le premier terme de $U(z,t)$ l'expression du potentiel harmonique. Ce modèle correspond à la situation physique réelle des électrons dans les matériaux où le potentiel réel n'est pas parfaitement parabolique (figure (A1.2)).

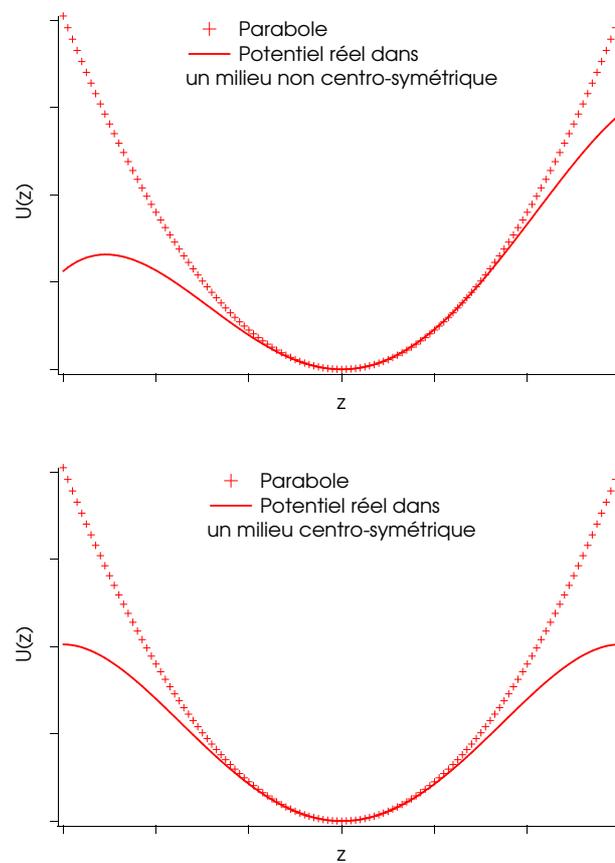


Figure A1.2 – Potentiel d'énergie dans un milieu non centro-symétrique. $U(z,t) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 z(t)^2 + \frac{1}{3}maz(t)^3 - \frac{1}{4}mbz(t)^4 + \dots$ (haut). Potentiel d'énergie dans un milieu centro-symétrique ($a = 0$). $U(z,t) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 z(t)^2 - \frac{1}{4}mbz(t)^4 + \dots$ (bas). En général le terme en z^4 est négligeable devant le terme en z^3 .

Pour résumer, l'amplitude du mouvement $z(t)$ des électrons au sein du diélectrique ne peut être considérée comme linéaire en champ qu'à la limite où le déplacement des électrons est petit. Pour des écarts à l'équilibre importants, la force de rappel $F_r(\vec{z},t)$ (plus intense) devient significativement non linéaire en z de manière à contenir

le mouvement des électrons au voisinage du cœur ionique. Le mouvement $z(t)$ des électrons n'est plus proportionnel à $E(z,t)$ et n'est donc plus sinusoïdal. Les oscillations se déforment par rapport à une sinusoïde (termes anharmoniques $-maz^2 + bmz^3 + \dots$). La réponse anharmonique des électrons donne lieu à une polarisation induite qui n'est plus linéaire en amplitude du champ électrique. Une analyse spectrale de la polarisation induite montre qu'en dehors de la composante principale oscillant à la fréquence du laser ω , la polarisation du milieu contient également des composantes de fréquence 2ω , 3ω etc. ainsi qu'une composante de fréquence nulle (composante continue). Le mouvement de l'électron peut alors s'écrire comme la somme d'une série de Fourier où apparaissent de nouveaux termes de pulsation 2ω , 3ω , 4ω etc. en plus de celui à la pulsation ω .

Cette notion est illustrée figure (A1.3) où on s'intéresse uniquement aux milieux centro-symétriques tels que les gaz rares et les vapeurs métalliques. Dans de tels milieux, la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre $\chi^{(2)}$ est nulle⁴. Par conséquent, la polarisation ne contient que des composantes de fréquences ω , 3ω , 5ω (mais pas 2ω). On peut représenter le mouvement périodique de l'électron déformé par la présence d'effets non linéaires comme la somme d'une série de Fourier contenant des termes de fréquences ω , 3ω , 5ω etc.

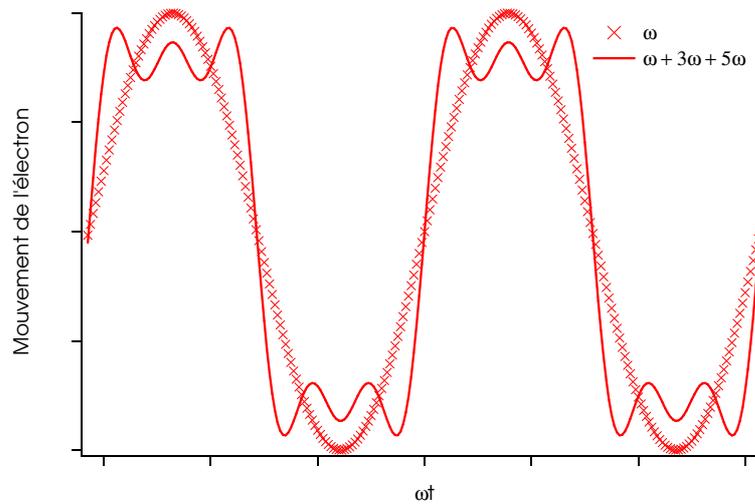


Figure A1.3 – Mouvement périodique d'un électron dans un milieu centro-symétrique. Ce mouvement « déformé » est clairement non linéaire et peut se décomposer en une somme de série de Fourier contenant des termes aux fréquences ω , 3ω , 5ω etc.

4. Mis à part quelques cas particuliers pour lesquels il est quand même possible de générer la deuxième harmonique dans des vapeurs [26, 27].

Annexe 2 : Angle de déviation pour un prisme de Pellin-Broca

Nous allons ici calculer l'angle d'incidence i_e , que doivent faire les faisceaux incidents avec la face d'entrée d'un prisme de Pellin-Broca, afin que le faisceau VUV soit dévié d'un angle $D = 90^\circ$ à la sortie du prisme. Pour réaliser cet alignement on peut calculer l'angle de déviation que doivent faire les faisceaux visible et UV ($< 90^\circ$). Un schéma de principe est donné figure (A2.1).

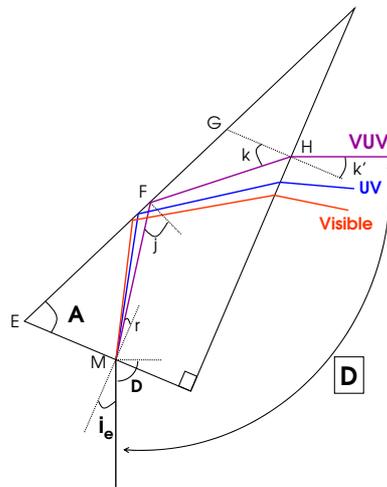


Figure A2.1 – Principe de déviation à 90° du faisceau VUV par un prisme de Pellin-Broca

Nous allons exprimer l'angle de déviation D en fonction de l'indice n , de l'angle A du prisme et de l'angle d'incidence i_e . L'angle D est relié à l'angle d'incidence i_e par la relation :

$$D = \pi/2 - i_e + k' \quad (\text{A8})$$

En utilisant la relation de Descartes au point H de la face de sortie du prisme, l'équation (A8) s'écrit

$$D = \pi/2 - i_e + \arcsin(n \sin k) \quad (\text{A9})$$

Dans les triangles FGH et EFM, on a les relations :

$$k = A + j - \pi/2 \quad \text{et} \quad j = A - r = A - \arcsin(\sin i_e/n) \quad (\text{A10})$$

On en déduit $k = 2A - \pi/2 - \arcsin(\sin i_e/n)$. La forme finale de l'équation (A8) s'écrit :

$$\boxed{D = \pi/2 - i_e + \arcsin(n \sin(2A - \pi/2 - \arcsin(\sin i_e/n)))} \quad (\text{A11})$$

Dans nos expériences nous avons utilisé deux prismes de Pellin-Broca, le premier en LiF et le deuxième en MgF_2 . Nous allons faire le calcul pour ces deux prismes.

Pour le prisme en LiF

L'angle A vaut 59° et les indices du LiF sont $n_{125} = 1.60$, $n_{313} = 1.41$ et $n_{626} = 1.39$. Nous avons tracé figure (A2.2) l'angle de déviation D des faisceaux visible, UV et VUV en fonction de l'angle d'incidence i_e . On remarque qu'il faut un angle d'incidence de 22.8° pour que le faisceau VUV soit dévié de 90° . Pour un tel angle d'incidence les faisceaux visible et UV sont déviés respectivement de 83.7° et 84.2° . Notons également que pour une telle configuration, le faisceau VUV est en réflexion totale au point F ce qui permet de ne pas avoir de perte par réflexion. En effet l'angle de réflexion totale en F, donné par $j_{lim} = \arcsin(1/n)$, vaut 38.7° pour le VUV. En utilisant la relation $j = A - \arcsin(\sin i_e/n)$ établie plus haut, on trouve $j = 45^\circ$. On a donc bien $j > j_{lim}$ pour le VUV mais ce n'est pas le cas pour les faisceaux visible et UV qui ne seront pas en réflexion totale au point F.

Pour régler correctement le prisme de Pellin-Broca il faut donc tourner le prisme de façon à ce que la face d'entrée fasse un angle de 22.8° avec les faisceaux.

Pour le prisme en MgF_2

L'angle A vaut 71° et les indices du MgF_2 sont $n_{125} = 1.59$, $n_{313} = 1.39$ et $n_{626} = 1.38$. De la même façon, on trouve un angle d'incidence de 44.2° pour dévier le faisceau VUV de 90° . Les faisceaux visible et UV sont alors déviés d'un angle de 76.6° et 77.2° . Ici aussi seul le VUV est en réflexion totale au point F.

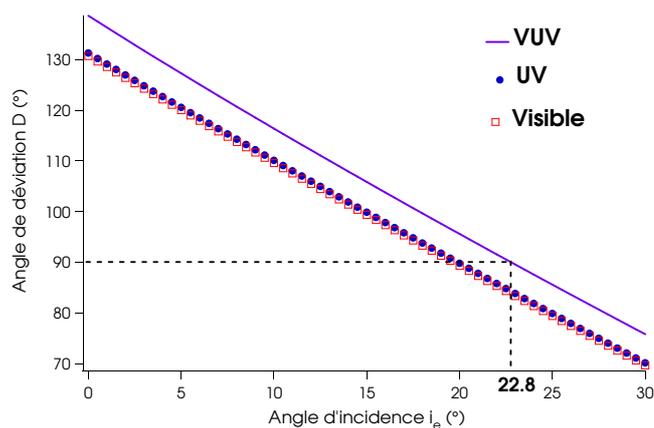


Figure A2.2 – Angle de déviation D des faisceaux visible, UV et VUV à la sortie du prisme de Pellin Broca en LiF en fonction de l'angle d'incidence. Un angle de déviation de 90° est obtenu pour un angle d'incidence de 22.8° .

Annexe 3 : Spectromètre « prisme de Pellin-Broca + PM »

Dans le but de savoir si le PM, placé à une distance d'environ 80 cm du prisme de Pellin-Broca, ne détecte pas simultanément plusieurs processus non linéaires (par exemple les processus somme à 125.14 nm et oscillation paramétrique à 184.96 nm) nous avons estimé la résolution du « spectromètre » constitué du prisme de Pellin-Broca et du PM (figure (A3.1)).

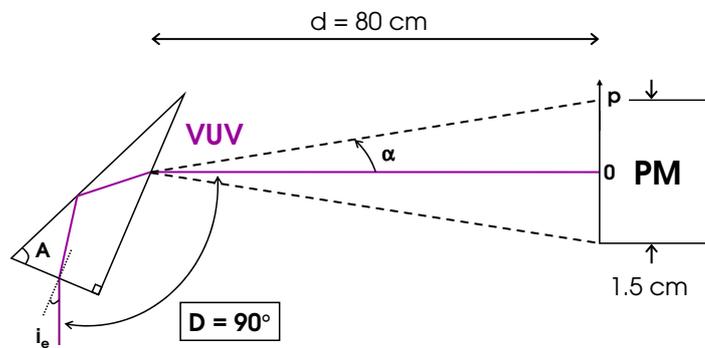


Figure A3.1 – Schéma du spectromètre constitué du prisme de Pellin Broca et du PM. La position p du faisceau VUV sur le PM est donnée par $p = d \tan \alpha$.

Pour le prisme en MgF_2

En utilisant l'équation (A11) de l'annexe précédente (avec $A = 71^\circ$, $i_e = 44.2^\circ$), nous avons tracé sur la figure (A3.2) la déviation du faisceau VUV à la sortie du prisme en fonction de la longueur d'onde (déviation de 90° pour $\lambda = 125.14$ nm). Les indices du prisme en fonction de la longueur d'onde sont donnés par le constructeur (SOREM).

Pour une distance d entre le prisme et le PM d'environ 80 cm, nous avons tracé sur la figure (A3.3) la position p du faisceau VUV sur le PM (donnée par $p = d \tan \alpha$) pour un faisceau VUV à 125.14 nm qui arrive au centre du PM représenté par la position 0 ⁵. D'après cette courbe, pour une taille du PM de 1.5 cm, on en déduit une résolution $\Delta\lambda = 1.75$ nm ce qui conduit, pour une distance $d = 1$ m à une résolution de 1.4 nm. Tant que l'indice du MgF_2 peut être approximé par une fonction linéaire de la longueur d'onde au voisinage de 125 nm, on peut écrire :

$$\Delta\lambda = k/d \quad (\text{A12})$$

5. Pour ce calcul, nous avons supposé que le faisceau VUV sort du prisme au même endroit quelle que soit sa longueur d'onde, ce qui n'est pas tout à fait vrai compte tenu de la dispersion de l'indice avec la longueur d'onde.

où $\Delta\lambda$ est en nm, $k = 1.4 \text{ nm.m}$ et d , la distance entre le prisme et le PM, est en m.

Pour le prisme en LiF

De la même façon, pour le prisme en LiF (avec $A = 59^\circ$, $i_e = 22.8^\circ$), nous avons mesuré une résolution $\Delta\lambda = 5.33 \text{ nm}$ pour une distance $d = 80 \text{ cm}$ ⁶. On remarque que la résolution est moins bonne avec ce prisme. Pour une distance $d = 1 \text{ m}$, on obtient $\Delta\lambda = 4.23 \text{ nm}$.

Ici aussi tant que l'indice du LiF peut être approximé par une fonction linéaire de la longueur d'onde au voisinage de 125 nm, on peut écrire : $\Delta\lambda = k'/d$ avec $k' = 4.23 \text{ nm.m}$.

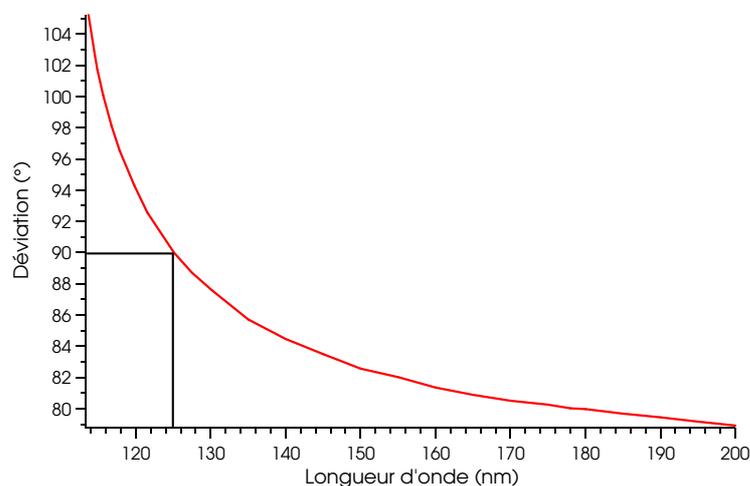


Figure A3.2 – Angle de déviation D ($^\circ$) du faisceau VUV à la sortie du prisme de Pellin Broca en MgF_2 en fonction de la longueur d'onde (nm). Un angle de déviation de 90° est obtenu pour $\lambda = 125.14 \text{ nm}$.

6. Les indices du LiF en fonction de la longueur d'onde sont tirés de « Refractive index of LiF from 105 to 200 nm » Laporte et al., J. Opt. Soc. Am., **72** (11), 1558-1559 (1982).

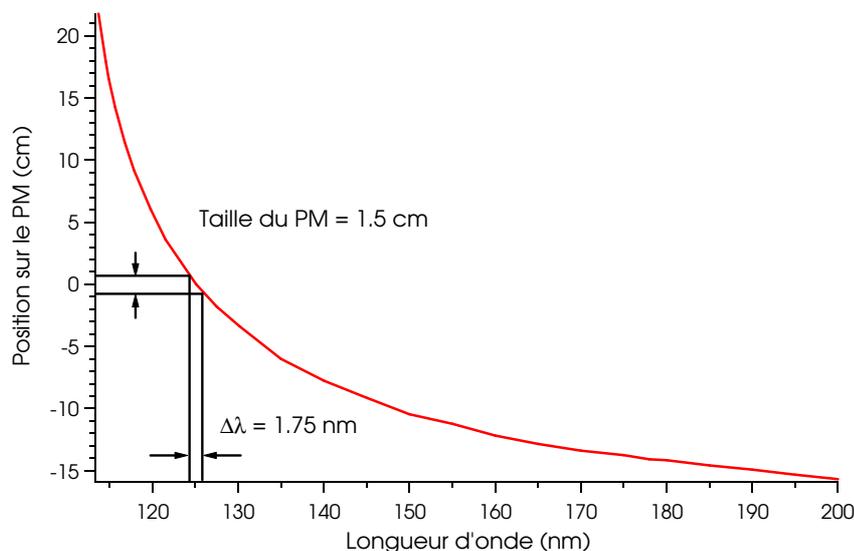


Figure A3.3 – Position du faisceau VUV sur le PM (cm) en fonction de la longueur d’onde (nm) pour une distance d entre le PM et le prisme de 80 cm. La taille du PM étant de 1.5 cm.

Annexe 4 : Procédure d’étalonnage des PMs

Nous allons ici décrire la procédure d’étalonnage de nos deux PMs qui consiste à établir une correspondance, pour différentes hautes tensions, entre l’énergie mesurée sur le PM et l’amplitude du signal électrique observée sur l’oscilloscope. Ne disposant pas de détecteur d’énergie absolue à 125 nm, nous avons réalisé l’étalonnage à une longueur d’onde voisine : 193 nm (longueur d’onde du laser ArF de vaporisation).

La première étape consiste à atténuer fortement l’énergie du laser ArF qui fournit habituellement 3 mJ. Ce laser dispose d’une deuxième sortie de plus faible énergie. Nous ne l’avons pas utilisé car le faisceau n’est pas homogène. Cette sortie est par exemple utilisée pour visualiser l’impulsion avec une photodiode. Pour atténuer l’énergie, nous disposons d’un jeu de grilles de densités connues, de hublots et d’un atténuateur d’intensité variable.

L’atténuateur est constitué de deux lames. Le traitement de la première lame (Laseroptik) est conçu pour avoir un coefficient de transmission variable en fonction de l’angle d’incidence. La deuxième lame (sans traitement) permet de compenser l’angle de déviation à la sortie de la première lame afin que le faisceau laser soit toujours au même endroit après traversée des deux lames. En positionnant ces deux lames sur des roues dentées, on obtient un atténuateur continûment variable à 193 nm⁷. Le principe général de l’étalonnage des deux PMs est présenté figure (A4.1).

7. Je tiens à remercier l’atelier de mécanique pour la réalisation du montage des deux lames et du boîtier protecteur.

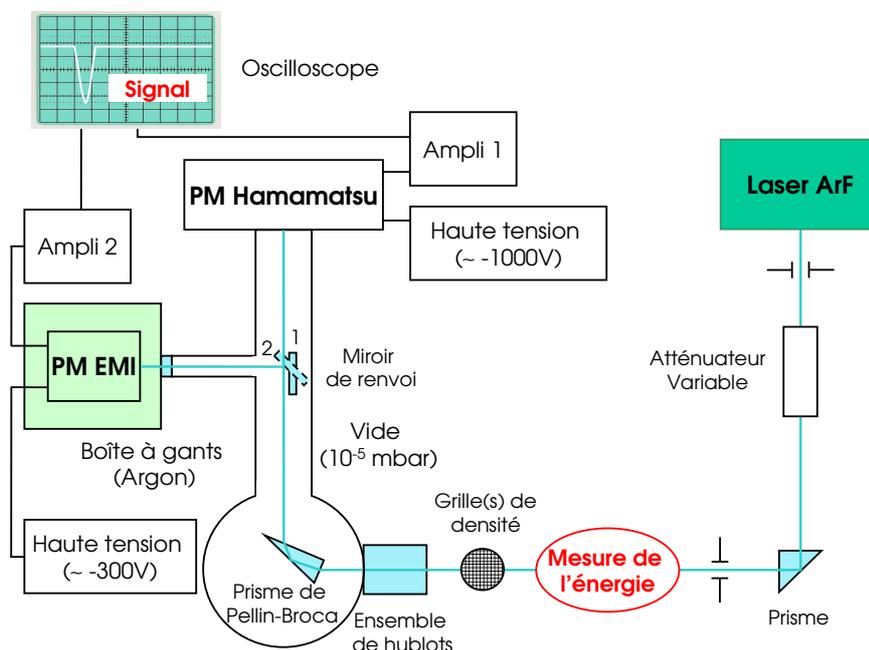


Figure A4.1 – Schéma de principe de l'étalonnage des PMs à 193 nm. Lorsque le miroir de renvoi est en position 1, le faisceau est directement mesuré par le PM Hamamatsu. En position 2, le miroir réfléchit à 45° le faisceau en direction de la boîte à gants où il est détecté par le PM EMI.

Afin de connaître l'énergie à 193 nm qui arrive sur le PM, nous avons préalablement mesuré les transmissions du prisme de Pellin-Broca (en LiF ou en MgF₂), du miroir de renvoi, des différents hublots ainsi que des grilles de densités.

Etalonnage du PM Hamamatsu R2032

Le PM Hamamatsu R2032 a été utilisé pour mesurer le signal VUV directement en sortie du prisme de Pellin-Broca. Il est suivi par un amplificateur en tension⁸.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que le gain de cet amplificateur reste constant avec la tension d'entrée. Un gain en tension de 200 est déduit de la figure (A4.2) pour des tensions de sortie inférieures à 4 V. Cet amplificateur sature à 4.5 V. On s'assurera donc de toujours rester dans la partie linéaire de l'amplificateur (si les signaux mesurés sont trop élevés, il suffira de baisser la haute tension du PM). La courbe de sensibilité $S(\lambda)$ (en A/W) est donnée figure (A4.3). On trouve $S_{125} = 73$ A/W et $S_{193} = 1.3$ A/W. L'énergie à 125 nm : E_{125} (en J) mesurée sur le PM est déduite des signaux électriques U_{193} et U_{125} (en V) par les relations :

$$U_{193} = CS_{193}E_{193} \quad \text{et} \quad U_{125} = CS_{125}E_{125} \quad (\text{A13})$$

Où C est une constante qui ne dépend pas de la longueur d'onde. On en déduit

8. Merci à Julien De Lapeyre De Bellair et à Fabrice Wiotte de l'atelier d'électronique.

alors pour deux signaux électriques égaux $U_{193} = U_{125}$:

$$E_{125} = \frac{S_{193}}{S_{125}} E_{193} = 0.018 \cdot E_{193} \quad (\text{A14})$$

On trace ensuite la courbe d'étalonnage de ce PM suivi de son amplificateur pour plusieurs hautes tensions d'alimentations (figure (A4.4)). Dans des conditions expérimentales optimales (avec vaporisation et confinement dans l'argon optimisés, optiques propres, alignement correct et énergies des faisceaux visible et UV maximales), nous avons mesuré un signal U_{125} maximum de 2.55 V pour une haute tension de 250 V. **Cela correspond à une énergie VUV de 15 nJ au niveau du PM** soit 250 nJ dans la cuve compte tenu des transmissions du prisme de Pellin-Broca (15 %) et de la lentille en LiF (40 %).

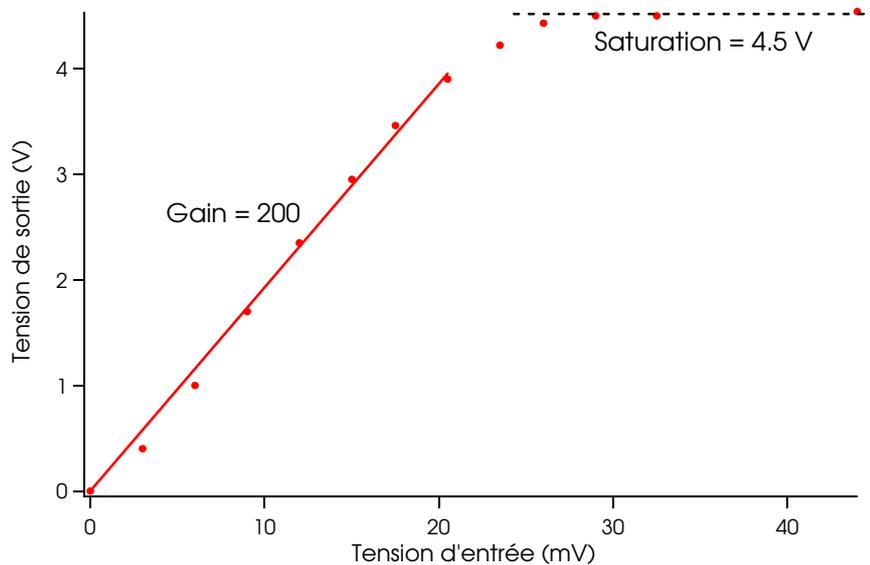


Figure A4.2 – Tension en sortie de l'amplificateur (V) en fonction de la tension d'entrée (mV). On trouve un gain de 200 pour des tensions inférieures à 4 V ensuite l'amplificateur sature à 4.5 V

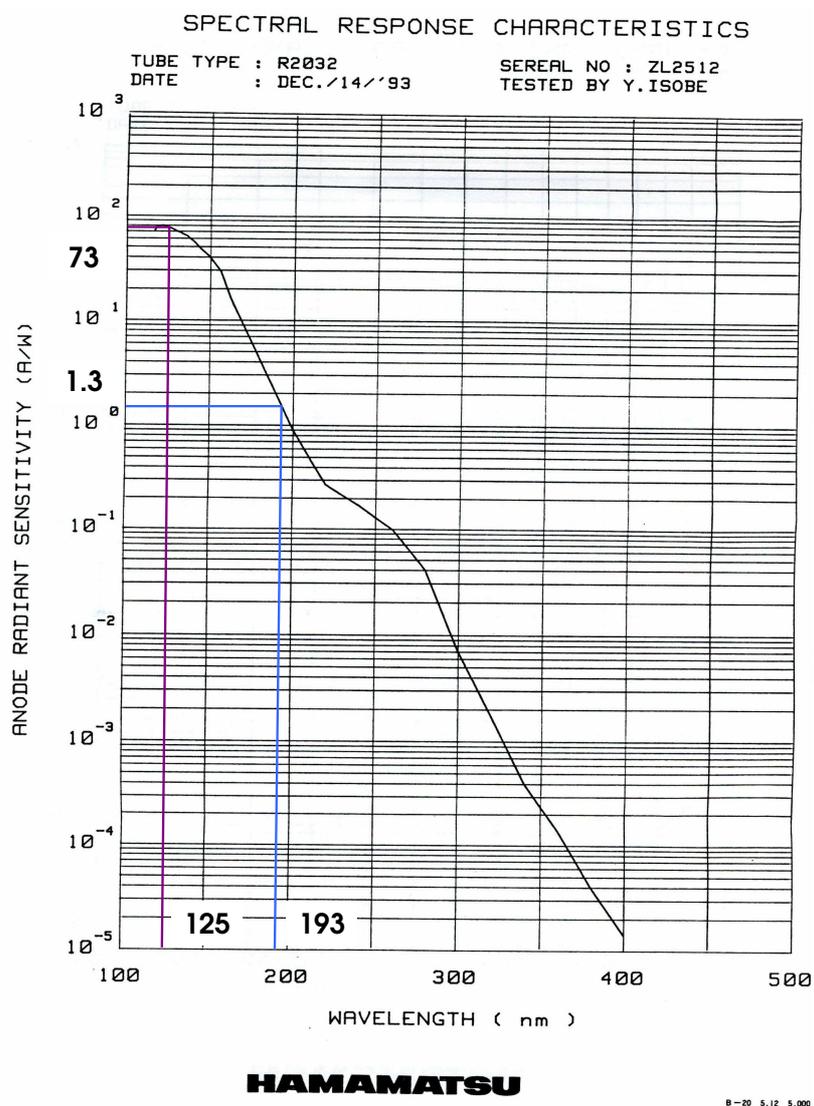


Figure A4.3 – Courbe de sensibilité du PM Hamamatsu R2032 (en A/W) en fonction de la longueur d'onde (en nm). La sensibilité est de 73 A/W à 125 nm et de 1.3 A/W à 193 nm.

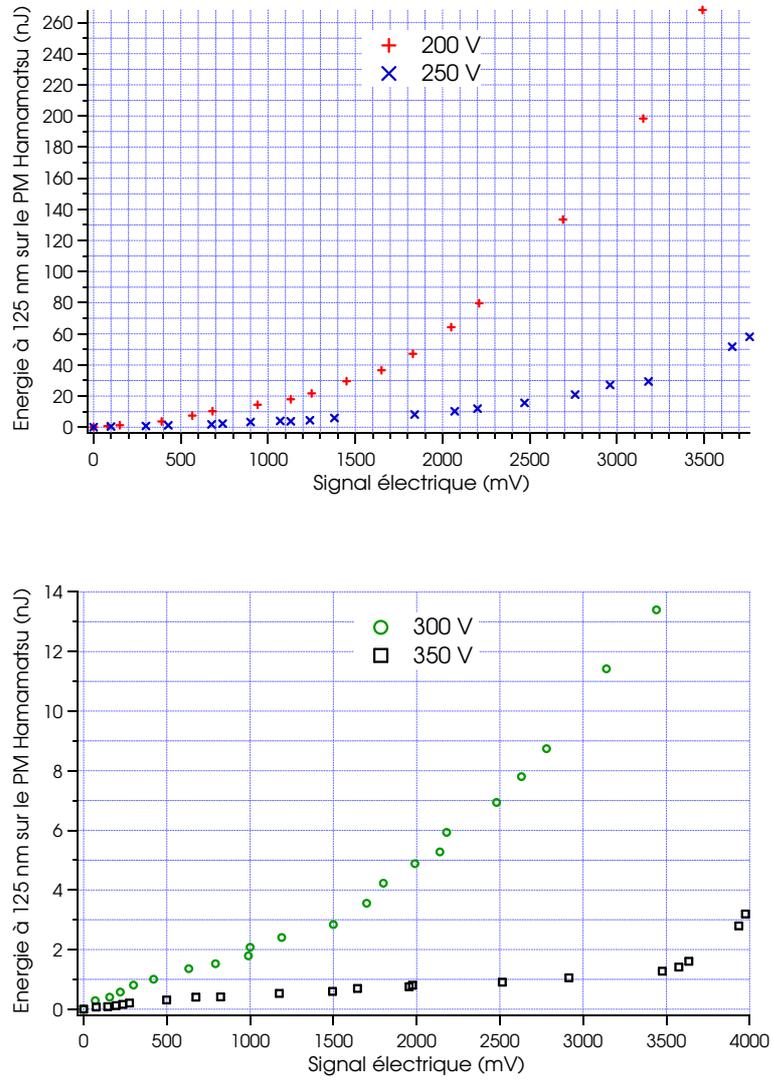


Figure A4.4 – Courbe d'étalonnage du PM Hamamatsu R2032 pour quelques hautes tensions d'alimentation. Le signal électrique mesuré a été amplifié par un gain en tension de 200.

Etalonnage du PM EMI

Le PM EMI solar blind G26E315 a été utilisé pour mesurer le signal VUV dans la boîte à gants remplie d'argon. Nous avons auparavant testé le tube seul pour vérifier s'il peut fonctionner sous argon sans provoquer de tension de claquage. Pour rester le plus proche de la réalité, nous avons réalisé l'étalonnage en laissant le PM dans la boîte à gants. Il est lui aussi suivi par un amplificateur de tension⁹. Comme pour l'amplificateur précédent, nous avons vérifié que le gain reste constant avec la tension d'entrée. Un gain en tension de 300 est déduit de la figure (A4.5) pour des tensions de sortie inférieures à 6 V. Cet amplificateur sature à 6.4 V. Ici aussi on s'assurera de toujours rester dans la partie linéaire de l'amplificateur. D'après la courbe d'efficacité quantique fournie par le constructeur (figure (A4.6)), on trouve $\eta_{125} = 15 \%$ et $\eta_{193} = 0.24 \%$. L'énergie à 125 nm E_{125} mesurée sur le PM est déduite des signaux électriques U_{125} et U_{193} par les relations :

$$U_{193} = C e \eta_{193} \frac{E_{193}}{hc} \lambda_{193} \quad \text{et} \quad U_{125} = C e \eta_{125} \frac{E_{125}}{hc} \lambda_{125} \quad (\text{A15})$$

On en déduit alors pour deux signaux électriques égaux $U_{193} = U_{125}$:

$$E_{125} = \frac{\eta_{193} 193}{\eta_{125} 125} E_{193} = 0.025 \cdot E_{193} \quad (\text{A16})$$

On trace ensuite la courbe d'étalonnage de ce PM suivi de son amplificateur pour plusieurs hautes tensions d'alimentations (figure (A4.7)). Dans les mêmes conditions expérimentales optimales évoquées plus haut, nous avons mesuré un signal U_{125} maximum de 4.7 V pour une haute tension de 1000 V. **Cela correspond à une énergie VUV de 3.8 nJ au niveau du PM.** Ce résultat est cohérent car il correspond bien à l'énergie de 15 nJ mesurée par le PM Hamamatsu atténuée d'une réflexion sur le miroir de renvoi ($R = 50 \%$ à 125 nm) et d'une transmission par le hublot en LiF ($T = 50 \%$ à 125 nm) séparant la boîte à gants de l'enceinte sous vide.

9. Egalemeut réalisé par l'atelier d'électronique.

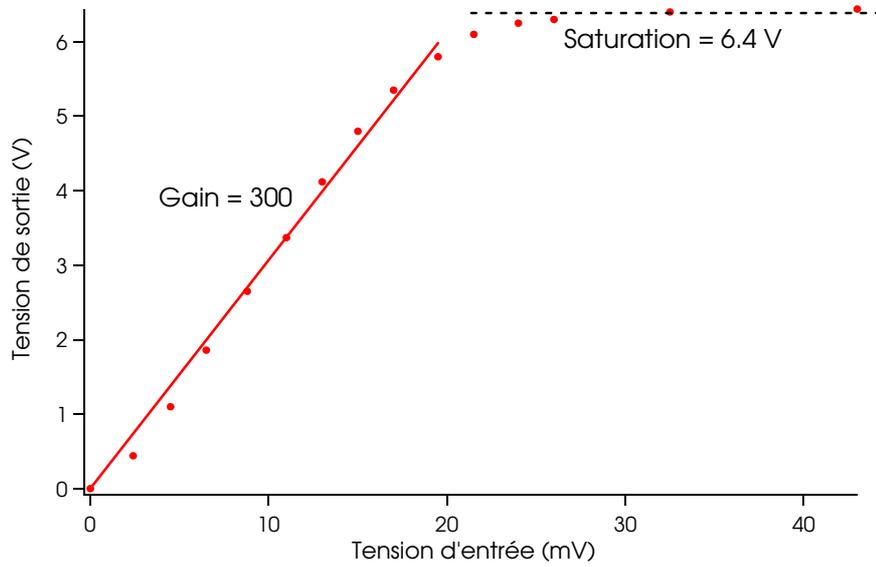


Figure A4.5 – Tension en sortie de l'amplificateur (V) en fonction de la tension d'entrée (mV). On trouve un gain de 300 pour des tensions inférieures à 6 V ensuite l'amplificateur sature à 6.4 V

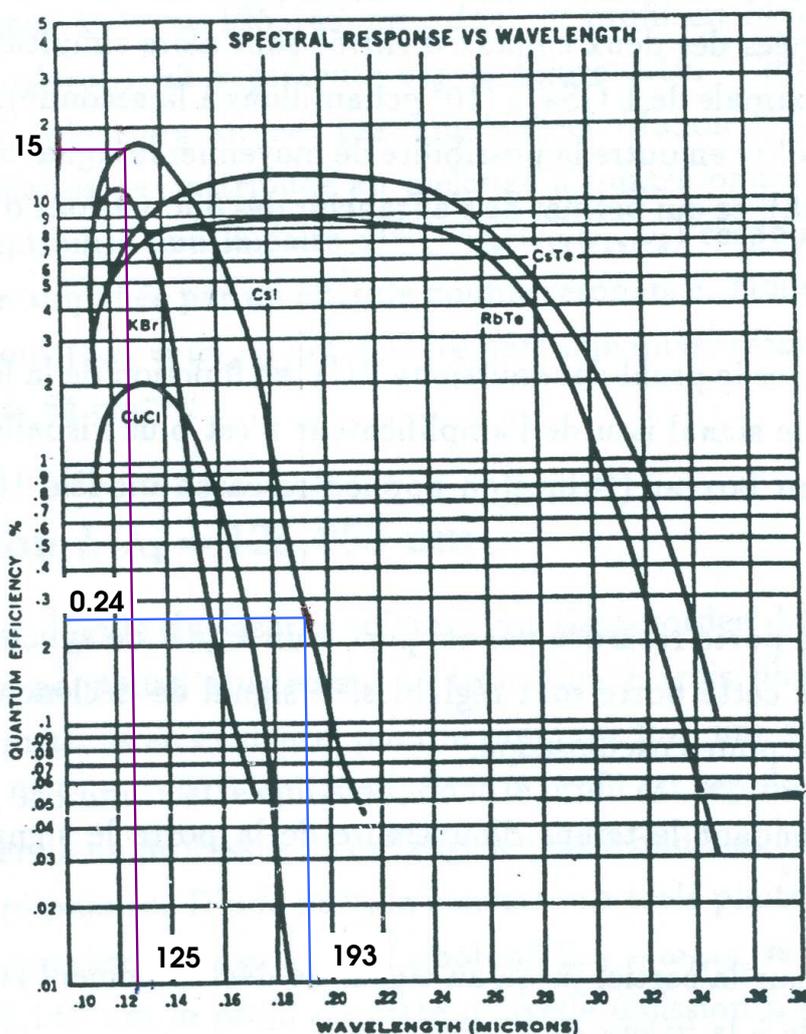


Figure A4.6 – Courbe d'efficacité quantique du PM EMI solar blind G26E315 (en %) en fonction de la longueur d'onde (en nm). La photocathode de notre PM est en CsI. L'efficacité quantique est de 15 % à 125 nm et de 0.24 % à 193 nm.

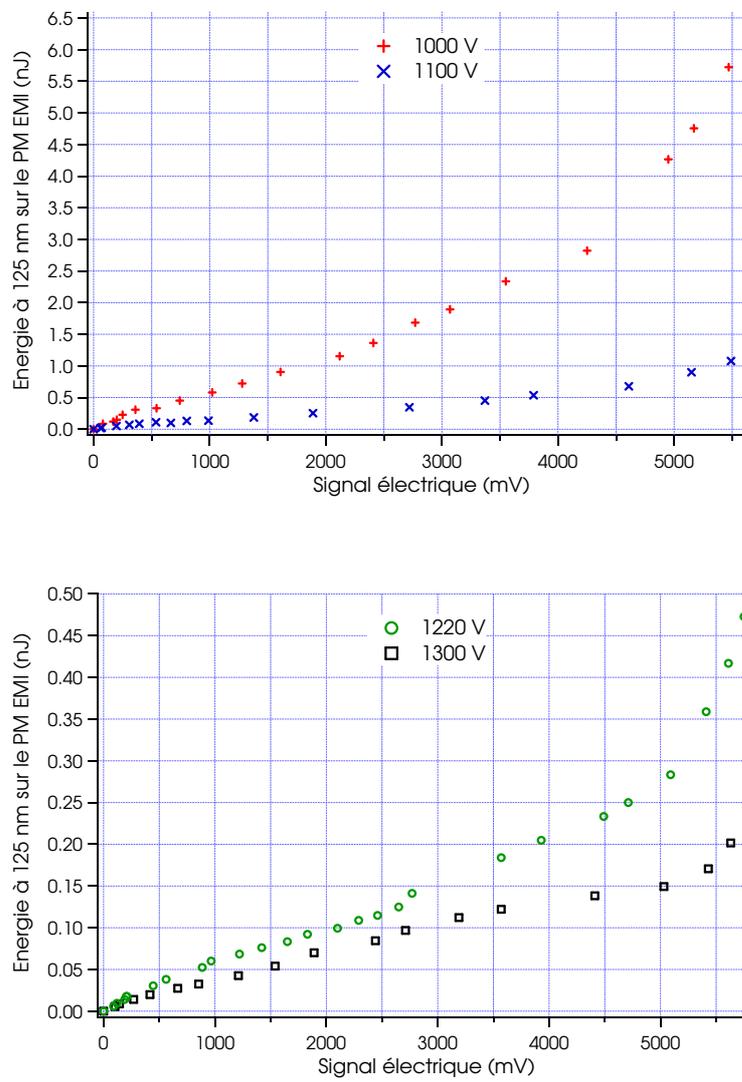


Figure A4.7 – Courbe d'étalonnage du PM EMI solar blind G26E315 pour quelques hautes tensions d'alimentation. Le signal électrique mesuré a été amplifié par un gain en tension de 300.

Annexe 5 : Courbes de sensibilité de l'or

Nous reportons sur la figure (A5.1) deux références du rendement de l'or en fonction de la longueur d'onde afin d'estimer le rendement à 125 nm du détecteur muni d'une couche d'or utilisé pour mesurer l'énergie VUV. La première provient du livre « Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy » de J.A.R. Samson qui correspond à la sensibilité d'une couche fraîchement déposée d'or et extrêmement polie. A 125 nm, le rendement est de 2.29 %. La deuxième courbe est une mesure expérimentale, sur une grille de transmission 80 %, du rendement photoélectrique de l'or et recalibrée sur une photodiode XUV absolue. A 125 nm, le rendement est de 2.66 %.

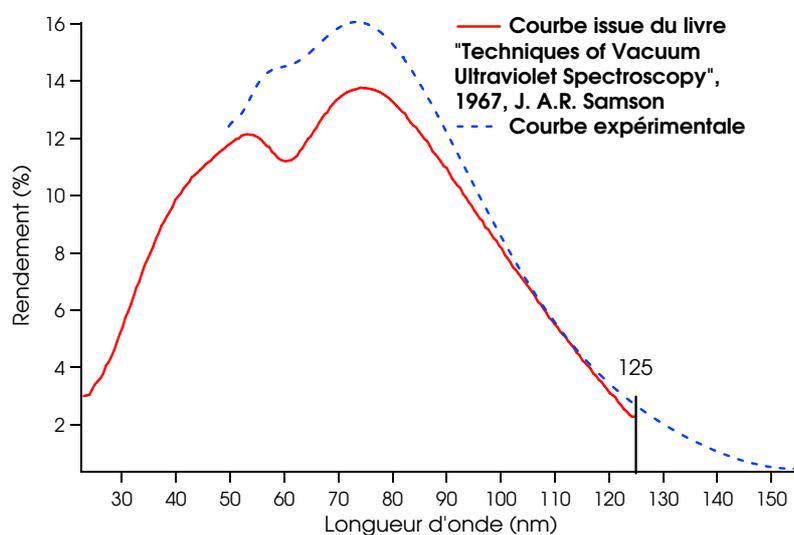


Figure A5.1 – Rendement photoélectrique de l'or (en nombre d'électrons par nombre de photons) en fonction de la longueur d'onde.

Résumé :

Ce travail est consacré à l'étude d'une technique originale basée sur l'ablation laser du mercure liquide dans le but d'augmenter l'efficacité de conversion d'une source VUV cohérente à 125 nm. Ce rayonnement est obtenu par somme de fréquences résonnante à deux photons ($6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$) dans une vapeur de mercure à température ambiante.

Les paramètres expérimentaux tels que la géométrie de la plume, l'énergie des faisceaux fondamentaux, la densité d'énergie du laser d'ablation et la pression d'un gaz neutre (ici l'argon qui permet de confiner la plume) ont été optimisées et ont amené une amplification d'un ordre de grandeur (jusqu'à deux ordres de grandeur quand les intensités sont réduites) soit une énergie de 250 nJ. Afin de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu, une caractérisation complète de la plume a été menée grâce à des expériences d'imagerie et de spectroscopie résolues en temps. La luminescence propre de la plume ainsi que la fluorescence induite par l'absorption de deux photons (sur la raie $6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$) nous ont permis de connaître la composition de la plume, d'estimer sa température, les vitesses des différentes espèces et la densité d'atomes à l'état fondamental. Un étalonnage réalisé à partir du signal de somme de fréquences a permis d'obtenir une cartographie du nombre absolu d'atomes de mercure dans l'état fondamental. Nous avons également montré que la manipulation du faisceau VUV est rendue plus simple dans une boîte à gants (ici remplie d'argon) que dans le vide. Une structure périodique, de 100 μm de pas, a été réalisée par lithographie sur du PMMA et des premiers pas vers la lithographie par interférométrie ont été franchis.

Abstract :

This work is devoted to the study of an original technique based on laser ablation of liquid mercury in order to enhance the conversion efficiency of a coherent VUV source at 125 nm. The radiation is obtained by two-photon resonant sum frequency ($6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$) in mercury vapor at room temperature.

The experimental parameters such as the plume geometry, the energy of the fundamental beams, the laser ablation fluence and the pressure of a buffer gas (here argon which allows to control the plume expansion) have been carefully optimized and led to an amplification of one order of magnitude (two orders of magnitude when intensities are reduced) and an energy of 250 nJ. For a better understanding of the physical phenomena involved in the nonlinear process, a complete characterization of the plume has been set up thanks to time resolved fast photography and spectral analysis of plume emission. The plume luminescence and the two-photon laser induced fluorescence (on the line $6s\ ^1S_0 \rightarrow 7s\ ^1S_0$) gave us information about the plume constitution, the temperature, the velocity of the different species of the plume and the fundamental atomic density. A calibration realized from the sum frequency signal enabled to obtain a map of the absolute number of mercury atoms in ground state. We have also demonstrated that the VUV beam handling is easier in a glove box (here filled with argon) than in vacuum. A 100 μm periodic pattern has been realized by lithography with PMMA and first steps towards interferometric lithography have been achieved.

Key words :

VUV source, Four wave mixing, Mercury ablation plume, Time resolved fast photography, Time resolved spectroscopy, Laser induced fluorescence, Glove-box, Lithography.