



HAL
open science

Etude des mécanismes fondamentaux d'interaction entre impulsions laser ultra-brèves et matériaux diélectriques

Allan Bilde

► To cite this version:

Allan Bilde. Etude des mécanismes fondamentaux d'interaction entre impulsions laser ultra-brèves et matériaux diélectriques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLX032 . tel-02169576

HAL Id: tel-02169576

<https://theses.hal.science/tel-02169576>

Submitted on 1 Jul 2019

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.

Étude des mécanismes fondamentaux d'interaction entre impulsions lasers ultra-brèves et matériaux diélectriques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'École Polytechnique

Ecole doctorale n°512 École Doctorale Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat : Optique et photonique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 21 juin 2018, par

ALLAN BILDÉ

Composition du Jury :

Valérie Vénard Directrice de recherche, Ecole Polytechnique (LSI)	Présidente
Olivier Utéza Directeur de recherche, Université Aix-Marseille (LP3)	Rapporteur
Guillaume Duchateau Directeur de recherche, Université de Bordeaux (CELIA)	Rapporteur
Davide Boschetto Directeur de recherche, ENSTA (LOA)	Examineur
Stéphane Guizard Directeur de recherche, Ecole Polytechnique (LSI)	Directeur de thèse

Remerciements

Par leur soutien et leur confiance, par le partage de leur savoir et de leur savoir-faire, par leur gentillesse et leur amitié, de nombreuses personnes ont participé à ce travail de thèse de manière directe ou indirecte. Je voudrais ici leur témoigner ma gratitude.

En premier lieu je souhaite remercier mon directeur de thèse, Stéphane Guizard. C'est un scientifique de talent doté d'un savoir-faire expérimental et d'une intuition physique hors-pair. Il s'est toujours montré disponible et a su me guider avec beaucoup de patience et de bienveillance le long de cette route sinueuse et semée d'embûches qu'est la thèse de doctorat. Ce fut un réel plaisir de travailler à ses côtés.

Ma reconnaissance va également à Matthieu Lancry et Olivier Guilbaud pour m'avoir accordé leur confiance en tant que chargé d'enseignement. Grâce à eux, ce travail s'est déroulé dans des conditions que je n'hésite pas à qualifier d'idéales.

Je remercie les membres du jury de cette thèse de doctorat : Valérie Véniard, Olivier Utéza, Guillaume Duchateau et Davide Boschetto qui se sont donné la peine d'évaluer le fruit de mes recherches. Et ce, alors que les délais imposés étaient très courts.

Durant ces deux ans et demi, j'ai eu l'occasion de collaborer avec d'autres chercheurs. Je voudrais ici saluer les compétences d'expérimentateurs de Nikita Fedorov et Sergei Klimentov qui ont été d'une aide précieuse lors des expériences de photoémission menées au CELIA à Bordeaux, ainsi que durant certaines expériences d'interférométrie à Saclay. A Polytechnique, Nikita Shcheblanov et Arnaud Couairon m'ont quant à eux, beaucoup apporté tout au long de la thèse d'un point de vue théorique, que ce soit sur les questions de propagation d'une impulsion ou de processus de photo-excitation.

J'ai pu collaborer à de nombreuses reprises avec le groupe d'Andrius Melninkaitis du centre de recherche laser de l'université de Vilnius. Ses étudiants (Balys Momgaudis, Linas Smalakys et Julius Vaicenavicius) et lui-même ainsi que Mikas Vengris et Kipras Redekas m'ont réservé un accueil très chaleureux à chaque fois que je suis venu leur rendre visite.

Une grande partie de mon travail se base sur celui d'Alexandros Mouskeftaras. Nous avons eu de multiples échanges fructueux, toujours dans la bonne humeur et la jovialité qui le caractérisent.

L'expérience d'interférométrie spectrale n'aurait pas été possible sans le travail

d'Olivier Gobert, Fabien Lepetit, Delphine Guillaumet et Michel Perdrix qui se sont occupés quotidiennement du laser avec patience, et savoir-faire.

Je voudrais également remercier les personnes qui ont fait du laboratoire un endroit convivial et chaleureux. Citons pêle-mêle Sylvie, George, Christian, Julien, Dominik et Adrien. Sans eux, le quotidien n'aurait pas été tout à fait le même.

Au cours cette thèse, il y eut bien sûr des instants de bonheur, d'effervescence, de doute parfois. Dans tous ces moments, il est bon de pouvoir compter sur les amis de toujours : Robin, Margaux, Jocelyn, Sarah, Alexis, Karine. Leur amitié a forgé mon adolescence et ils représentent tous, chacun à leur manière, une source continue d'inspiration, d'admiration et de joie.

Comment ne pas finir ces remerciements par ma famille ? Mes parents et ma sœur m'ont toujours soutenu dans mes projets. Ils ont su façonner avec amour un environnement propice à l'épanouissement et à l'enrichissement. Ils sont les artisans de la personne que je suis devenu.

Table des matières

Table des matières	V
Table des figures	IX
Abstract	XV
Résumé	XVII
Introduction	1
1 Description Théorique de l'interaction entre impulsions lasers ultra-brèves et diélectriques	5
1.1 Introduction	5
1.2 Mécanismes fondamentaux d'excitation du solide	8
1.2.1 Ionisation Multiphotonique	9
1.2.2 Ionisation Tunnel	11
1.2.3 Chauffage et ionisation par impact	13
1.2.4 Ionisation assistée par défaut	16
1.3 Mécanismes Fondamentaux de relaxation	16
1.3.1 Collisions	16
1.3.2 Recombinaison électron-trou	20
1.3.3 Piégeage des électrons	21
1.4 Modélisation de l'interaction	22
1.4.1 Modèle à deux températures	22
1.4.2 Modèle cinétique	23
1.4.3 Équations de taux multiples	23
1.5 Incidence sur l'indice de réfraction	26
1.5.1 Effet Kerr	26
1.5.2 Modèle de Drude-Lorentz	27
1.6 Endommagement et ablation	32
2 Expériences pompe-sonde d'interférométrie fréquentielle résolue en temps	35
2.1 Introduction	35
2.2 Démarche expérimentale	36
2.2.1 Nécessité d'une impulsion sonde	36
2.2.2 Interférométrie spatiale	38

2.2.3	Interférométrie temporelle	38
2.2.4	Interférométrie fréquentielle	41
2.2.5	Extraction des observables physiques d'intérêt	43
2.3	Montage expérimental	46
2.3.1	Description générale	46
2.3.2	Fonctionnement de la ligne de mesure	46
2.3.3	Précision de la mesure	51
2.3.4	Résolution temporelle	52
2.3.5	Limitations du montage	53
2.4	Chronologie phénoménologique de l'interaction entre une impulsion laser ultra-brève et un solide diélectrique	54
2.5	Conclusion	57
3	Étude de l'ionisation par impact dans le quartz	59
3.1	Montage expérimental	59
3.2	Une première observation directe de l'ionisation par impact	62
3.3	Modélisation des résultats expérimentaux	66
3.3.1	Paramètres du modèle	66
3.3.2	Comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation	68
3.3.3	Contribution de l'ionisation par impact	70
3.3.4	Contribution de l'ionisation croisée	72
3.4	Balayages temporels pompe-pompe	74
3.5	Conclusion	83
4	Absorption à un photon dans la bande conduction et relaxation d'un diélectrique excité	85
4.1	Introduction	85
4.2	Montage expérimental	86
4.2.1	Présentation du montage	86
4.2.2	Précision de la mesure	87
4.3	Résultats expérimentaux	89
4.3.1	Spectres d'absorption	89
4.3.2	Etude de l'excitation	90
4.3.3	Etude de la relaxation	93
4.3.4	Limitations du modèle	97
4.4	Conclusion	97
5	Ablation d'un matériau diélectrique induite par impulsions lasers ultra-brèves	99
5.1	Introduction	99
5.2	Résultats expérimentaux	100
5.2.1	Procédure expérimentale	100
5.2.2	Mesures des observables optiques	102
5.2.3	Modélisation	106
5.3	Sur le critère physique du seuil d'ablation	111
5.4	Conclusion	115

Conclusion et Perspectives	117
A Contributions des différents processus d'ionisation dans les expériences double-pompe	121
A.1 Contribution de l'ionisation multiphotonique	121
A.2 Contribution de l'ionisation par impact	124
A.3 Contribution de l'ionisation croisée	125
B Modèle de Drude-Lorentz : dépendance des observables optiques avec la densité d'excitation	127
B.1 Expression des observables optiques en fonction de l'indice optique complexe	127
B.2 Expressions linéarisées des parties réelles et imaginaires de l'indice optique en fonction de la densité d'excitation	128
B.3 Expressions simplifiées des observables optiques en fonction de la densité d'excitation	131
Publications et actes de conférences	135
Bibliographie	140

Table des figures

1	Images de structures usinées par laser femtoseconde prises au microscope électronique à balayage. a) Sculpture de taureau produite dans une résine SRC500 ;JRC à l'aide d'un laser Ti :Saphir émettant des impulsions de $150fs$ à $780nm$. Extrait de [9]. b) Structure produite dans une résine SU8 à l'aide d'un laser Ti :Saphir émettant des impulsions de $80fs$ à $780nm$. Extrait de [10]	2
2	a) Données binaires stockées dans du quartz fondu photographiées avec un microscope optique. Extrait de [8]. b) Nanostructuration de la surface d'un échantillon de SiO_2 après irradiation. Extrait de [14]. c) Zoom de b) effectué au MEB révélant la porosité des couches composant le réseau nanoscopique induit. Extrait de [14].	3
1.1	Structures de bandes du silicium cristallin calculées par un pseudo-potentiel local (lignes pointillées) et par un pseudo-potentiel non local dépendant en énergie (lignes continues). Figure issue de [18]	6
1.2	Illustration des bandes d'énergies dans un solide. Au centre, tracé schématique de la distribution de Fermi représentant la probabilité d'occupation d'un état. A gauche, cas d'un isolant, et à droite d'un conducteur. Les états accessibles sont représentés par des cercles noirs. Un état est occupé par un électron si le cercle est plein, et par un trou si il est vide.	8
1.3	Mesures du déphasage après irradiation par une impulsion de $60fs$ à $790nm$ en fonction de l'éclairement crête de cette impulsion. Les courbes en traits pleins représentent des lois en I^n où $n = 6$ dans les deux cas. Les droites en pointillés représentent les seuils de claquage. Les valeurs de densité de conduction ont été calculées à partir d'un modèle d'équation de taux unique (cf 1.4.3). Figure issue de [32]	9
1.4	En trait bleu est représenté le potentiel coulombien ressenti par l'électron en l'absence de champ (traits pointillés) et en présence de champ (traits pleins) pour deux situation. A gauche, le champ est faible ($\gamma \gg 1$) et l'ionisation multiphotonique domine. A droite, c'est l'inverse. Le champ déforme suffisamment le potentiel pour permettre l'ionisation tunnel. .	11
1.5	Taux de photoionisation décrit par la formule de Keldysh [39] (en bleu) et par l'équation 1.3 (en orange) dans le cas de SiO_2 . Les paramètres pris pour effectuer le calcul sont $m^* = 0,5m_e$ et une bande non parabolique (structure de bande de Kane) pour W_{sfi} et $\rho_{vb} = 2,2.10^{22}cm^{-3}$ et $\sigma_6 = 2,2.10^{-70}cm^{12}.W^{-6}.s^{-1}$ pour W_{mpi}	12

1.6	Représentation schématique des transitions (intra et interbranches) assistées par phonon et les transitions interbranches (mono et multiphotoniques) dans la bande de conduction. Schéma modifié à partir de [33].	14
1.7	Spectres de photoélectrons dans SiO_2 excité par une impulsion laser de $40fs$ pour plusieurs intensités crêtes de 1 à 3, $5TW/cm^2$. Figure issue de [60].	17
1.8	Fréquences de collisions électron-phonons calculées par Arnold <i>et al.</i> . La fréquence de collisions électron-phonon acoustique est représentée en trait plein. Les courbes en pointillés et en pointillés-tirets représentent respectivement les fréquences de collisions entre électrons et les modes longitudinaux des phonons optiques à $63meV$ et $153meV$. La courbe en tirets représente le taux d'ionisation par impact. Figure issue de [61].	18
1.9	Fréquence de collisions électron-électron en fonction de la densité d'électrons de conduction pour différentes valeurs de l'énergie moyenne des électrons. Figure issue de [44].	20
1.10	Illustration schématique des niveaux excitoniques dans une structure de bandes.	21
1.11	Illustration des différents processus considérés dans le cadre du modèle à équations de taux multiples. Sont inclus l'absorption multiphotonique, le chauffage, les collisions dans la bande de conduction, l'ionisation par impact et le piégeage des électrons de conduction. Le symbole [] désigne la partie entière plus un.	24
1.12	Parties réelle et imaginaire de l'indice optique en fonction de la densité d'électrons de conduction ρ_{cb} et de la densité de STE ρ_{ste} dans le cas du quartz à une longueur d'onde de $800nm$. Les valeurs des paramètres utilisés sont répertoriées dans le tableau 1.4.	29
1.13	Facteur de transmission en énergie T et déphasage induit par le facteur de transmission en amplitude en fonction de la densité d'électrons de conduction ρ_{cb} et de la densité de STE ρ_{ste} dans le cas du quartz à une longueur d'onde de $800nm$. Les valeurs des paramètres utilisés sont répertoriées dans le tableau 1.4.	31
2.1	Exemple de montage pompe-sonde pour l'étude de modification d'indice de réfraction par irradiation laser.	37
2.2	Exemple de montage d'interférométrie temporelle. La ligne à retard présente dans l'un des bras permet de faire varier le décalage temporel δt entre l'impulsion sonde et l'impulsion de référence.	39
2.3	Simulation du signal mesuré par le détecteur en fin de montage pour des impulsions de $10fs$ à $800nm$. Les paramètres d'obtention de cette courbe sont $T = 0,6, \Delta\varphi = \pi/2$	40
2.4	Simulation du signal mesuré par le détecteur en fin de montage pour des impulsions de $\tau = 10fs$ à $\lambda_0 = 800nm$ décalées de $\delta t = 100fs$. Les paramètres d'obtention de cette courbe sont $T = 0,6, \Delta\varphi = \pi/2$	42

2.5	Simulation de la Transformée de Fourier inverse du signal mesuré par le détecteur en fin de montage pour des impulsions de $\tau = 10fs$ à $\lambda_0 = 800nm$ décalées de $\delta t = 100fs$. Les paramètres d'obtention de cette courbe sont $T = 0,6$, $\Delta\varphi = \pi/2$	44
2.6	Montage expérimental d'interférométrie fréquentielle résolue en temps. .	47
2.7	Illustration du fonctionnement de la ligne de mesure.	48
2.8	Intensité reçue par la CCD en fonction de r la coordonnée transverse à la direction de propagation du faisceau et de λ la longueur d'onde a. en l'absence de la pompe et b. en présence de la pompe.	48
2.9	Signaux typiques de déphasage et de facteur de transmission subis par l'impulsion sonde en fonction de la coordonnée transverse à la direction de propagation du faisceau.	49
2.10	Exemple de signaux de déphasage et de facteur de transmission subis par l'impulsion sonde en fonction du retard pompe-sonde. Ici, une pompe à $800nm$ de $100fs$ de durée à une exposition énergétique de $4,57J/cm^2$ éclaire un échantillon de $\alpha-SiO_2$ avec une ouverture numérique de $0,02$. Notons que nous définissons l'exposition énergétique par $F = 2E/\pi w_0^2$, où E est l'énergie de l'impulsion et w_0 son waist.	50
2.11	Illustration de deux configurations possibles pour l'axe optique du faisceau sonde vis à vis du faisceau pompe. a) configuration dite "colinéaire" et b) configuration dite "perpendiculaire".	53
2.12	Courbes typiques de balayage temporel du déphasage et du facteur de transmission subis par la sonde pour trois matériaux : SiO_2 , Al_2O_3 et MgO . Ces mesures ont été effectuées au seuil d'ablation pour une impulsion pompe de $100fs$, soit à des expositions énergétiques respectives de $4,6J/cm^2$, $4,4J/cm^2$ et $3,0J/cm^2$	55
2.13	Courbes de balayage temporel du déphasage et du facteur de transmission subis par la sonde dans Al_2O_3 . La pompe est une impulsion de $50fs$ à $400nm$, d'exposition énergétique de $2J/cm^2$. Le temps caractéristique de décroissance des deux courbes est de l'ordre de plusieurs dizaines de picosecondes. Ces données ont été prises dans [16].	56
3.1	Montage pompe-sonde modifié pour l'étude de l'ionisation par impact. .	60
3.2	Illustration du principe de l'expérience double-pompe en vue d'étudier l'ionisation par impact.	62
3.3	Mesures de déphasage pour l'impulsion UV seule, l'impulsion IR seule, et les impulsions UV+IR. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1. Données issues de [16].	63
3.4	Données expérimentales identiques à la figure 3.3 (résumées dans le tableau 3.1). Les simulations correspondantes ont été ajoutées en traits pleins. Les encarts sont des agrandissements de la figure aux temps longs.	69
3.5	Valeurs simulées des densités totales ρ_{tot} de porteurs de charges excités en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.	71

3.6	Valeurs simulées des proportions ρ_{ii}/ρ_{tot} des densités de porteurs de charges excités par ionisation par impact en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.	72
3.7	Valeurs simulées des proportions ρ_{ic}/ρ_{tot} des densités de porteurs de charges excités par ionisation croisée en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.	73
3.8	Mesure et simulation du déphasage induit par la pompe UV seule ($105fs$, $1, 12J/cm^2$) utilisée pour produire la figure 3.9. La flèche noire indique la position temporelle fixe de la sonde par rapport à la pompe UV dans le cadre de la figure 3.9. Données expérimentales issues de [16].	74
3.9	Mesure de déphasages dans le cas des balayages temporels pompe-pompe. Le retard pompe UV - sonde est fixé à $2,5ps$ comme indiqué sur la figure 3.8. Les caractéristiques de l'impulsion UV sont les mêmes pour toutes les figures ($105fs$, $1, 12J/cm^2$). Les expositions énergétiques de l'impulsion IR ($260fs$) sont a) $1, 3J/cm^2$, b) $2, 13J/cm^2$ et c) $3, 13J/cm^2$. Les figures c), d) et e) sont les zooms respectifs des figures a), b) et c). Données expérimentales issues de [16].	75
3.10	Simulation des proportions des densités de porteurs de charges excités par chaque processus à la surface de l'échantillon. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles de la figure 3.9.	77
3.11	Simulation des proportions des densités de porteurs de charges excités par chaque processus dans un volume cylindrique colinéaire à la direction de propagation des impulsions pompe de rayon $22\mu m$ et de profondeur $100\mu m$. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles de la figure 3.9.	78
3.12	Simulation des densités de porteurs de charges excités par chaque processus à la surface de l'échantillon. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles de la figure 3.9.	81
3.13	Simulation des densités de porteurs de charges excités par chaque processus dans un volume cylindrique colinéaire à la direction de propagation des impulsions pompe de rayon $22\mu m$ et de profondeur $100\mu m$. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles de la figure 3.9.	82
4.1	Montage de spectrométrie d'absorption pompe-sonde utilisé pour l'étude du chauffage et de la relaxation dans Al_2O_3	87
4.2	Evolution de l'incertitude expérimentale avec la valeur moyenne de la mesure effectuée. L'ajustement correspond au meilleur accord obtenu pour une équation. Le coefficient de corrélation de cet ajustement est $R^2 = 0,989$	88
4.3	Spectres d'absorption normalisés du saphir juste après excitation pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $107mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$	89

4.4	Mesures et simulation des densités optiques à $610nm$ juste après excitation du saphir pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $107mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$. La ligne pointillée représente une fonction cubique $f(E) = aE^3$ où E est l'énergie d'impulsion et $a = 2,2 \cdot 10^{-5} \mu J^{-3}$ est un paramètre d'ajustement choisi pour que cette fonction passe par le premier point expérimental.	90
4.5	Simulation des densités d'excitation juste après excitation du saphir en fonction de la profondeur dans l'échantillon, pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $107mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$	93
4.6	Mesures et simulations des densités optiques à $610nm$ en fonction du retard pompe-sonde pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $100\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $214mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$	95
4.7	Mesures et simulations des densités optiques à $610nm$ en fonction du retard pompe-sonde pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu J$ à $350\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $107mJ/cm^2$ à $748mJ/cm^2$	96
4.8	Simulation de l'évolution des populations d'électrons de conduction et d'excitons auto-piégés à la surface de l'échantillon en fonction du retard pompe-sonde pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $107mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$	96
5.1	Mesures de profondeurs de cratères induits par laser dans le saphir en fonction de l'exposition énergétique de la pompe pour deux durées d'impulsion. L'insert est simplement un zoom de la figure principale.	101
5.2	Mesures de profondeurs de cratères induits par laser dans le quartz en fonction de l'exposition énergétique de la pompe pour deux durées d'impulsion.	101
5.3	Mesures des expositions énergétiques correspondant aux seuils d'ablation pour SiO_2 , Al_2O_3 , et MgO . Les points pleins correspondent aux mesures effectuées à l'aide de la simple visualisation en direct par la diode à $400nm$, et les points creux, par observation post-mortem au microscope optique. Rappelons que nous définissons l'exposition énergétique par $F = 2E/\pi w_0^2$, où E est l'énergie de l'impulsion et w_0 son waist.	102
5.4	Mesures de la dynamique temporelle des observables optiques au seuil d'ablation pour plusieurs durées d'impulsion pompe dans SiO_2 . Les mesures expérimentales sont représentées avec des points et les résultats de simulation, par des traits pleins. Ces simulations ont été effectuées avec le jeu de paramètres (2) (voir section 5.2.3)	103

5.5	Mesures de la dynamique temporelle des observables optiques au seuil d'ablation pour plusieurs durées d'impulsion pompe dans Al_2O_3 . Les mesures expérimentales sont représentées avec des points et les résultats de simulation, par des traits pleins.	104
5.6	Mesures de la dynamique temporelle des observables optiques au seuil d'ablation pour plusieurs durées d'impulsion pompe dans MgO . Les mesures expérimentales sont représentées avec des points et les résultats de simulation, par des traits pleins.	105
5.7	Valeurs plateaux atteintes par les observables optiques environ $1ps$ après le passage de l'impulsion. Les points représentent les mesures expérimentales et les traits pleins les résultats de simulations numériques. Dans le cas de SiO_2 , les traits pointillés représentent le résultat de simulation obtenu avec le même jeu de paramètres que dans le chapitre 3 (jeu (1)), et les traits pleins, le résultat de simulation obtenu avec le jeu de paramètres (2).	107
5.8	Densités d'excitation obtenues par la simulation dans les trois matériaux en fonction de la profondeur dans le solide. Les jeux de paramètres utilisés sont listés dans les tableaux 5.1 et 5.2.	112
5.9	Densités d'énergie absorbée obtenues par la simulation dans les trois matériaux en fonction de la profondeur dans le solide. Les jeux de paramètres utilisés sont listés dans les tableaux 5.1 et 5.2.	114
A.1	Valeurs simulées des densités ρ_{mpi} de porteurs de charges excités par l'ionisation multiphotonique en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale des faisceaux incidents. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.	122
A.2	Valeurs simulées des proportions ρ_{mpi}/ρ_{tot} des densités de porteurs de charges excités par ionisation multiphotonique en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.	123
A.3	Valeurs simulées des densités ρ_{ii} de porteurs de charges excités par ionisation par impact en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.	124
A.4	Valeurs simulées des densités ρ_{ic} de porteurs de charges excités par ionisation croisée en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.	125

Abstract

The interaction between an ultrashort laser pulse and dielectric materials is a constantly evolving field motivated by the birth of various applications (laser micromachining, cornea surgery, ...) as well as its fundamental aspects (high-order harmonic generation, electronics at optical-cycle regime, ...). However, the underlying mechanisms of this interaction are still to be understood, especially from a quantitative point of view. Indeed, most phenomena occur during the pulse propagation through the material (i.e. in a few tens of femtoseconds). Moreover, the involved intensities are very high : a few tens of TW/cm^2 . These two aspects make it difficult to study this interaction. To push the understanding forward, it is necessary to design new experiments and carry out an extensive work in modelling. Two complementary experimental techniques are presented in this manuscript : time resolved spectral interferometry and absorption spectroscopy. These two techniques are used to study elementary electronic excitation and relaxation processes in three different materials : quartz, sapphire and magnesium oxide. Almost all experimental results are analyzed using a multiple rate equations (MRE) model allowing us to discriminate the relative importance of each of these processes. Firstly, a direct experimental proof of the existence of impact ionization in quartz is presented. These results have been obtained by exposing the sample to a sequence of two laser pulses, allowing us to tune independantly both density and temperature of the plasma. The experimental results are successfully reproduced by the MRE model including multiphoton ionization, inverse bremsstrahlung and impact ionization as excitation processes. We then focus on another series of results on sapphire relaxation after laser-induced excitation. A new relaxation mechanism is proposed and tested by modelling to attempt to explain the dynamic of this process. This mechanism involves the formation of self-trapped excitons and their recombination. Finally, the MRE model is applied to the detection of the laser-induced ablation threshold in all three solids. The choice of the physical criterion defining this threshold, a subject that has caused intense debates over the past years, is discussed.

Résumé

L'interaction entre impulsions lasers ultra-brèves et matériaux diélectriques est un sujet d'étude en constant renouvellement, motivé aussi bien par la naissance d'une multitude d'applications (micro-usinage laser, opérations de la cornée, ...) que par ses aspects fondamentaux (génération d'harmoniques d'ordre élevé, électronique au cycle optique, ...). Pourtant, les mécanismes sous-jacents à cette interaction sont encore mal compris, en particulier d'un point de vue quantitatif. En effet, une bonne partie des phénomènes ont lieu durant le passage de l'impulsion laser, c'est-à-dire pendant quelques dizaines de femtosecondes. De surcroît, les éclaircissements impliqués dans l'interaction sont élevés : quelques dizaines de TW/cm^2 . La compréhension et la quantification des processus élémentaires ayant lieu durant l'interaction requiert donc de concevoir des expériences sur mesure ainsi que d'effectuer un travail approfondi de modélisation. Dans ce manuscrit sont présentées deux techniques expérimentales complémentaires utilisées durant la thèse : l'interférométrie fréquentielle et la spectroscopie d'absorption résolues en temps. Ces deux techniques sont employées pour étudier les processus électroniques d'excitation et de relaxation dans trois matériaux distincts : le quartz, le saphir et l'oxyde de magnésium. La quasi-intégralité des résultats expérimentaux sont analysés à l'aide d'un modèle en équation de taux multiples (MRE) permettant de discriminer l'importance relative de chacun des processus pris en compte. Tout d'abord, une preuve expérimentale directe de l'existence de l'ionisation par impact dans le quartz est présentée. Ces résultats ont été obtenus par l'exposition de l'échantillon à une série de deux impulsions, ce qui permet de moduler indépendamment la densité et la température du plasma. Les résultats expérimentaux sont reproduits avec succès par le modèle MRE intégrant l'ionisation multiphotonique, le chauffage des porteurs photo-excités ainsi que l'ionisation par impact comme processus d'excitation. Nous nous concentrons ensuite sur une seconde série de résultats concernant la relaxation du saphir après excitation induite par laser. Un nouveau mécanisme de relaxation est proposé et testé par la modélisation pour tenter d'expliquer la dynamique de ce processus. Ce mécanisme implique la formation d'excitons auto-piégés puis leur recombinaison. Enfin, le modèle MRE est appliqué à la détection de seuils d'ablation dans les trois solides. Le choix du critère physique déterminant ce seuil, sujet soumis à d'intenses débats dans la littérature, est alors discuté.

Introduction

Les lasers font désormais partie de la vie scientifique et quotidienne. Ils sont utilisés aussi bien pour la mesure de la distance Terre-Lune que pour le nettoyage des cathédrales noircies par la pollution, aussi bien pour l'étude de l'atmosphère que pour les transmissions par fibre optique en télécommunication, aussi bien pour le refroidissement d'atomes que pour la lecture d'un film. Toutes ces applications sont avant tout le fruit d'une recherche fondamentale menée à un rythme effréné depuis 1960, année de naissance du laser [1].

Parmi ces multiples champs d'étude, nous allons nous intéresser à l'interaction entre des lasers pulsés ultra-brefs et des isolants solides. Ce domaine est en constante évolution et nombreuses sont les applications qu'il continue de générer. Les lasers ultra-brefs produisent, comme leur nom l'indique, des impulsions de très courtes durées (de l'ordre de la femtoseconde à la picoseconde). Il leur suffit donc d'une quantité d'énergie par impulsion modérée pour développer des puissances crêtes astronomiques. Cette propriété peut être mise à profit pour pratiquer l'ablation de différents matériaux ouvrant la voie à tout un secteur industriel : le micro-usinage laser. Du fait de leurs courtes durées, les impulsions lasers ultra-brèves limitent certains phénomènes indésirables liés à la diffusion thermique comme la fonte/resolidification autour de la zone d'ablation. Le volume affecté par l'interaction peut ainsi devenir extrêmement confiné et bien défini. L'intérêt de cette méthode a d'abord été démontré sur les métaux [2, 3, 4], puis a rapidement gagné d'autres types de matériaux, en particulier les diélectriques [5, 6, 7]. Au fil des ans et avec la réduction croissante des durées d'impulsions, des prouesses expérimentales de plus en plus impressionnantes ont été accomplies, comme en témoigne la figure 1. Ajoutons enfin que les possibilités qu'offrent ces études ne se limitent pas à la seule découpe de matériaux. Ces lasers peuvent provoquer des micro-explosions dans le volume du matériau menant à la formation de microcavités. Il est ainsi possible d'inscrire des "1" et des "0" correspondant à la présence ou non d'une telle cavité. Cette technique de stockage de données a été appliquée pour la première fois dans du quartz en 1996 par Glezer *et al* [8] (figure 2a)) et est maintenant implémentée à l'échelle industrielle. Elle a l'avantage d'offrir un support de stockage d'une durée de vie extrêmement longue.

Les conséquences de l'interaction entre une impulsion laser et le matériau irradié sont en réalité bien plus nombreuses que ne le suggère ce que nous venons d'évoquer. Suivant les caractéristiques d'irradiation ainsi que la nature du matériau irradié, une large variété de modifications permanentes des propriétés de ce matériau (en surface ou dans le volume) deviennent accessibles à l'expérience. Nous pouvons en réalité distinguer trois régimes, correspondant à trois types de changement. L'indice optique peut

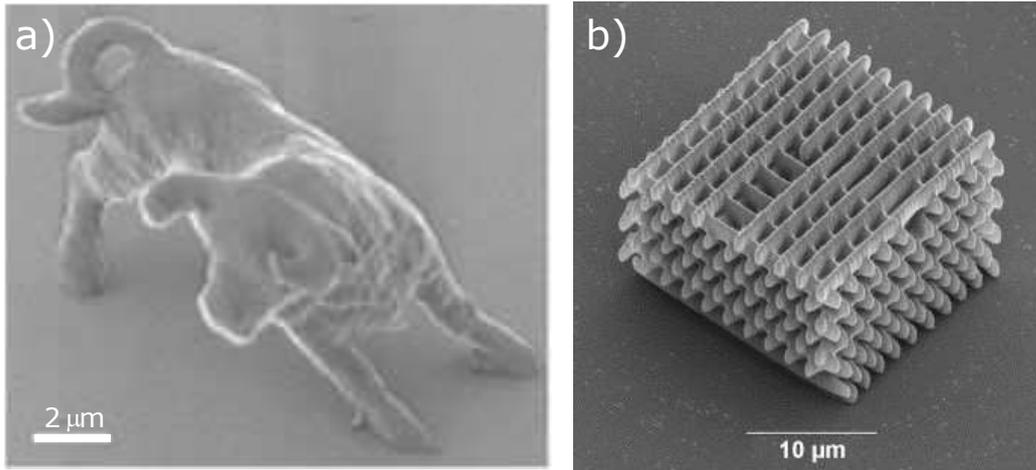


FIGURE 1 – Images de structures usinées par laser femtoseconde prises au microscope électronique à balayage. a) Sculpture de taureau produite dans une résine SRC500 ;JRC à l'aide d'un laser Ti :Saphir émettant des impulsions de $150fs$ à $780nm$. Extrait de [9]. b) Structure produite dans une résine SU8 à l'aide d'un laser Ti :Saphir émettant des impulsions de $80fs$ à $780nm$. Extrait de [10]

croître de façon isotrope dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'impulsion, il s'agit là du type I. Le type II est défini par la création d'une biréfringence induite avec, en moyenne, une décroissance de l'indice de réfraction. Enfin, le type III a déjà été évoqué puisqu'il s'agit de la formation de microcavités dans le solide. Chacun de ces types de modifications du matériau entraîne avec lui une cohorte d'applications et constitue un domaine de recherche à part entière. Via le type I, il est par exemple possible de créer des guides d'onde directement dans le volume du solide [11, 12], ou encore d'inscrire en une seule étape des profils d'indice plus complexes comme des réseaux de Bragg [13]. Ces deux aspects offrent de multiples possibilités dans les télécommunications par fibres optiques. M. Lancry *et al.* ont par ailleurs exploité les propriétés du type II pour fabriquer des nanoréseaux induisant à une forte biréfringence dans le quartz. Ceux-ci permettent de concevoir des lames d'onde possédant une transparence et un retard accumulé très importants [14, 15]. Une photographie de ces nanoréseaux est présentée sur les figures 2 b) et c).

Le point commun entre tous les changements que nous venons d'évoquer est qu'ils sont permanents. Toutefois, il existe également un régime transitoire menant à ces modifications. Il correspond à l'excitation du matériau puis à sa relaxation vers un nouvel état. Notons qu'il est d'ailleurs possible que ce nouvel état soit identique à celui que le solide possédait au départ. Pour comprendre dans le détail ce qui provoque les changements permanents des propriétés du solide irradié (ou même leur absence), il apparaît donc nécessaire d'étudier cette phase transitoire. Or, il se trouve justement que certains aspects de ce régime font toujours débat. En particulier, si plusieurs processus d'excitation sont clairement identifiés, l'importance relative de chacun de ces processus suivant les conditions expérimentales utilisées n'est pas toujours clair. D'autre part, les mécanismes de relaxation eux-mêmes sont souvent incertains puisque leur étude

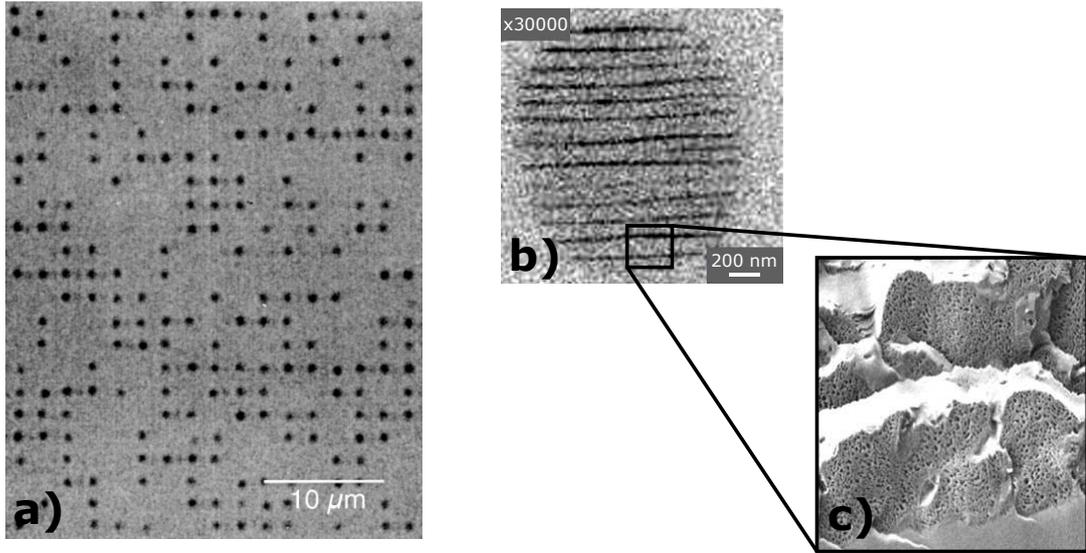


FIGURE 2 – a) Données binaires stockées dans du quartz fondu photographiées avec un microscope optique. Extrait de [8]. b) Nanostructuration de la surface d'un échantillon de SiO_2 après irradiation. Extrait de [14]. c) Zoom de b) effectué au MEB révélant la porosité des couches composant le réseau nanoscopique induit. Extrait de [14].

suppose une bonne compréhension de l'étape d'excitation.

Au-delà de la création de nouvelles applications comme de l'amélioration d'applications déjà existantes, comprendre cette phase transitoire représente donc également un enjeu fondamental fort. C'est à la compréhension de ce régime que nous allons nous attacher dans ce manuscrit. Après un bref compte-rendu de l'état de l'art concernant cette période particulière de la vie d'un diélectrique, nous décrirons le montage expérimental pompe-sonde d'interférométrie fréquentielle résolue en temps dont nous disposons. En particulier, nous tâcherons d'introduire cette méthode expérimentale de manière pédagogique en montrant que le choix d'une technique interférométrique conduit naturellement au schéma expérimental utilisé. Nous en décrirons ensuite les grandes caractéristiques : sa précision, ses avantages comme ses limites, ainsi que les signaux typiques qu'elle permet d'observer. Ce montage a servi à produire une large partie des résultats présents dans ce manuscrit. Les premiers d'entre eux concernent le phénomène d'ionisation par impact. Nous verrons qu'une expérience délicate impliquant l'excitation du solide par une séquence de deux impulsions excitatrices permet de fournir une preuve expérimentale directe de l'existence de ce processus dans le quartz. Cette preuve était déjà présentée dans la thèse d'A. Mouskeftaras [16], toutefois, il apparaîtra que la pleine compréhension de ces résultats doit passer par un travail de modélisation. En particulier, l'importance relative des différents processus d'excitation, information inaccessible à l'expérience seule, sera calculée. L'ionisation par impact procède, comme nous le verrons dans le chapitre 1, du chauffage des électrons dans la bande de conduction du solide. Il apparaît donc essentiel de bien connaître la façon dont les électrons sont chauffés pour décrire l'interaction laser-matière. Cette étude sera faite dans le chapitre 4 pour le cas du saphir. Nous proposerons ensuite une explication nouvelle pour la dynamique de relaxation de ce matériau après photoexcitation. Cette

explication s'appuiera sur les résultats d'une expérience de spectroscopie d'absorption résolue en temps ainsi que de sa modélisation. Enfin, nous verrons s'il est possible, à l'aide du modèle utilisé dans tout ce manuscrit, d'apporter des informations supplémentaires concernant le phénomène d'ablation d'un diélectrique. Cette étude sera effectuée, quant à elle, pour trois matériaux différents : le quartz, le saphir, ainsi que l'oxyde de magnésium

Chapitre 1

Description Théorique de l'interaction entre impulsions lasers ultra-brèves et diélectriques

1.1 Introduction

Au cours de ce premier chapitre, nous allons décrire les bases théoriques utiles à la compréhension de l'interaction entre un solide diélectrique et une impulsion laser ultra-brève. Il convient donc avant toute chose de préciser les sens de ces termes de façon à fixer un cadre à notre réflexion. A titre d'exemple, le terme "ultra-bref" peut paraître assez flou. Dans ce manuscrit, nous qualifierons ainsi les impulsions d'une durée de l'ordre de la picoseconde ou moins. Dans la pratique, nous nous limiterons à des durées comprises entre quelques dizaines de femtosecondes et quelques picosecondes bien que des durées inférieures soient aujourd'hui atteignables. Les distributions spatiale et temporelle des impulsions que nous allons traiter seront toujours gaussiennes. Un matériau diélectrique est quant à lui un matériau isolant. Nous allons préciser quelque peu cette définition en abordant la notion de structure de bandes des solides.

L'un des (nombreux) succès de la mécanique quantique est l'explication de la variation de la conductivité électrique des solides sur une trentaine d'ordres de grandeurs à température ambiante [17]. Ceci s'explique par l'émergence d'états accessibles par les électrons contenus dans le milieu. Dans le cas des solides, on peut représenter ces états par des lignes dans un diagramme énergie-vecteur d'onde, comme représenté en figure 1.1. Ces lignes forment en réalité des bandes d'énergies pour lesquelles il existe des états accessibles aux électrons. Nous voyons que ces bandes d'états accessibles sont espacées par d'autres bandes qualifiées, elles, "d'interdites". Toutefois, tous les états accessibles aux électrons ne sont pas effectivement occupés par eux. A l'équilibre thermodynamique, la probabilité d'occupation d'un état d'énergie E est donnée par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (1.1)$$

où E_F est l'énergie de Fermi définie comme l'énergie pour laquelle $f(E) = 1/2$, k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Cette distribution est représentée en figure 1.2. Sur cette même figure, de part et d'autre de la distribution de Fermi-Dirac,

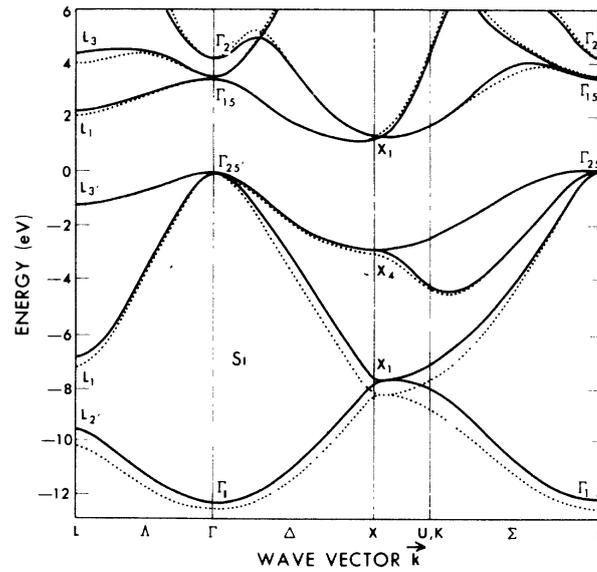


FIGURE 1.1 – Structures de bandes du silicium cristallin calculées par un pseudo-potential local (lignes pointillées) et par un pseudo-potential non local dépendant en énergie (lignes continues). Figure issue de [18]

est illustré un diagramme de bandes simplifié où la dépendance en vecteur d'onde n'est plus représentée. On peut y observer la différence essentielle entre un isolant et un conducteur. Pour un isolant, le niveau de Fermi est situé dans une bande interdite alors que dans un conducteur, il est situé dans une bande "accessible". Il résulte que dans un conducteur il existe une bande partiellement remplie d'électrons. Par application d'un champ électrique statique les électrons peuvent facilement changer d'état et participer à un courant dans le milieu. A l'inverse, dans un isolant, il existe une bande quasi-remplie d'électrons appelée bande de valence et une bande quasi-vide d'électrons appelée bande de conduction. Pour participer au courant, les électrons doivent donc accéder à cette dernière ce qui est très coûteux en énergie. Une dernière distinction est effectuée entre les isolants suivant l'importance de ce coût en énergie ou dit autrement, suivant la largeur de la bande interdite séparant les bandes de valence et de conduction. On qualifiera ainsi de semiconducteurs les matériaux dont la bande interdite fait 1 ou 2 eV comme le silicium (1,12eV) ou l'arséniure de Gallium (1,424eV). La frontière de cette définition est relativement floue. On admet généralement que les électrons d'un semiconducteur peuvent être promus vers la bande de conduction par irradiation de photons visibles. Ils laissent alors un état inoccupé dans la bande de valence. Cet état correspondant à une absence d'électron (on parle de "trou") est formellement traité comme un porteur de charge à part entière. Pour les matériaux possédant une bande interdite plus large, on parlera d'isolants ou de diélectriques (bien que ces termes recouvrent *stricto sensu*, les deux catégories). Nous nous intéresserons dans toute la suite à cette dernière famille de matériaux et en particulier à trois d'entre eux : le quartz (SiO_2), le saphir (Al_2O_3) et l'oxyde de magnésium (MgO). Pour ces trois matériaux la largeur de la bande interdite est donnée dans le tableau 1.1.

Ainsi, en considérant la distribution de Fermi, aucun électron n'est présent dans

Matériau	E_g (eV)	Références
$\alpha - SiO_2$	9 - 9,3	[19, 20, 21]
$\alpha - Al_2O_3$	8,5 - 9,4	[22, 23, 24, 25]
MgO	7,5 - 7,7	[26, 27, 28]

TABLEAU 1.1 – Valeurs des largeurs de bande interdite pour $\alpha - SiO_2$, $\alpha - Al_2O_3$ et MgO .

la bande de conduction même à température ambiante. Ceci est une autre distinction avec les semi-conducteur où la densité d'électrons de conduction est extrêmement faible mais non négligeable dans certains cas. Nous l'avons dit, exciter des isolants requiert un coût énergétique important et n'est pas possible avec des sources de lumière standards. Pour ce faire, il convient d'utiliser des sources de grande puissance. C'est pourquoi nous utiliserons des impulsions lasers ultra-brèves : la stratégie est simple, pour augmenter la puissance d'une source à nombre de photons constant, nous pouvons soit augmenter leur fréquence ou diminuer le laps de temps durant lesquels les photons sont envoyés. C'est ainsi qu'avec des impulsions de 100fs , il est possible d'atteindre des éclaircissements de l'ordre de la dizaine voire la centaine de TW/cm^2 . A ces puissances, l'interaction lumière-matière devient bien sûr non-linéaire et très complexe. Elle est d'ailleurs d'autant plus difficile à étudier que la durée de cette interaction est extrêmement courte. Au cours de ce chapitre nous allons donc passer en revue les processus d'interaction pouvant avoir lieu dans de telles conditions. Une fois les mécanismes d'excitation du solide présentés, nous aborderons les processus de relaxation. Il sera ensuite fait un bref état des lieux des outils théoriques permettant de décrire ces processus. En particulier, nous tenterons de distinguer les éléments théoriques admis par la communauté, de ceux qui posent toujours problème et sont sujets à remise en question. Enfin, nous tâcherons de voir comment l'étude d'une observable physique, l'indice de réfraction, peut donner des informations permettant d'infirmier ou de valider ces théories.

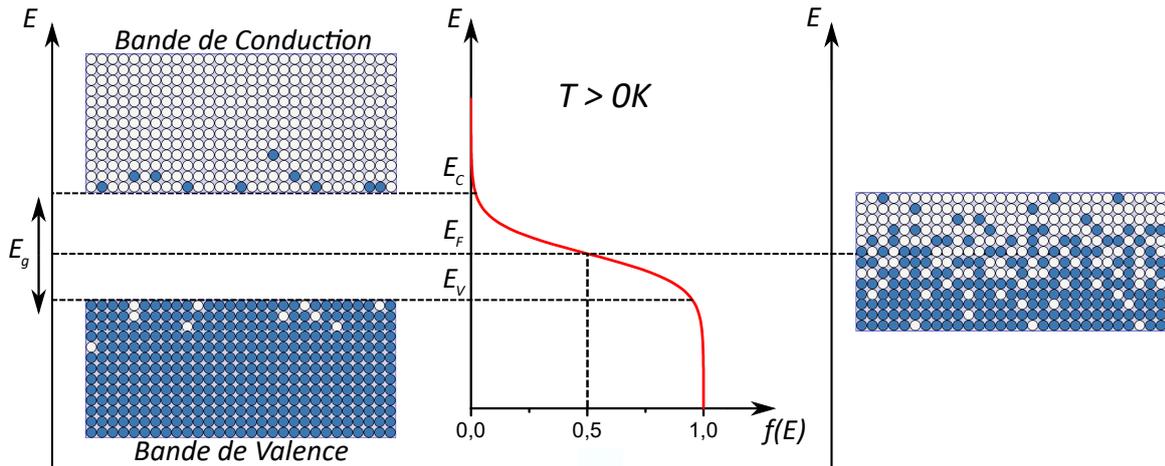


FIGURE 1.2 – Illustration des bandes d'énergie dans un solide. Au centre, tracé schématique de la distribution de Fermi représentant la probabilité d'occupation d'un état. A gauche, cas d'un isolant, et à droite d'un conducteur. Les états accessibles sont représentés par des cercles noirs. Un état est occupé par un électron si le cercle est plein, et par un trou si il est vide.

1.2 Mécanismes fondamentaux d'excitation du solide

Il existe plusieurs méthodes permettant d'ioniser les atomes d'un solide diélectrique à l'aide d'un champ électrique. La plus évidente d'entre elles, nous l'avons dit, est d'utiliser des sources de fréquence élevée, c'est à dire dans l'ultra-violet lointain voire le domaine des rayons X. Ainsi, l'utilisation de lasers excimers (tels que les lasers à $XeCl$ ou KrF) [29, 30], de rayonnement synchrotron [25], ou encore des harmoniques d'ordres élevés (HHG) [31], peut permettre d'exciter directement des diélectriques, allant parfois jusqu'à provoquer de l'endommagement voire de l'ablation dans ces matériaux. Ce processus correspond à un régime linéaire où l'absorption est décrite par une loi de Beer-Lambert. En utilisant des sources lasers de plus grandes longueurs d'onde, il reste tout de même possible de provoquer une excitation électronique. C'est ce régime que nous allons détailler dans la suite. Dans un premier temps, nous pouvons considérer que si un seul photon n'est pas suffisant pour promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction, un électron peut, pour réaliser cette tâche, en absorber plusieurs à la fois. C'est le principe de l'ionisation multiphotonique. Lorsque le champ électrique de l'onde incidente devient très important, ce champ déforme le puits de potentiel dans lequel se trouve un électron lié à un atome. Cet électron peut alors n'avoir qu'une mince barrière de potentiel à traverser pour s'en échapper, ce qu'il peut faire via ionisation tunnel. Une fois que des électrons de conduction sont présents dans le solide, ceux-ci peuvent augmenter le niveau d'excitation par absorption d'un photon. Ce processus est appelé de manière générique "chauffage" ou, de manière plus spécifique, "Bremstrahlung inverse". Lorsque ces électrons de conduction ont acquis suffisamment d'énergie, ils peuvent entrer en collision avec des électrons restés dans la bande de valence. Ils peuvent ainsi leur céder une partie de leur énergie cinétique et les promouvoir dans la bande conduction. Il s'agit là du processus d'ionisation par impact

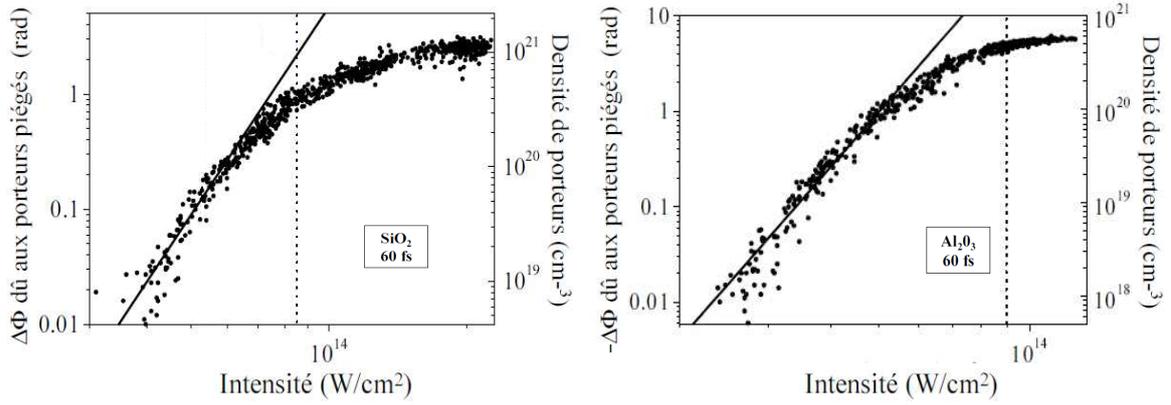


FIGURE 1.3 – Mesures du déphasage après irradiation par une impulsion de 60 fs à 790 nm en fonction de l'éclairement crête de cette impulsion. Les courbes en traits pleins représentent des lois en I^n où $n = 6$ dans les deux cas. Les droites en pointillés représentent les seuils de claquage. Les valeurs de densité de conduction ont été calculées à partir d'un modèle d'équation de taux unique (cf 1.4.3). Figure issue de [32]

ou ionisation collisionnelle. Enfin, aucun solide n'étant parfait, l'ionisation d'électrons peut s'effectuer par l'intermédiaire de défauts cristallins présents dans le matériau, ce que nous appellerons l'ionisation assistée par défaut.

1.2.1 Ionisation Multiphotonique

Nous l'avons dit, l'absorption multiphotonique procède (comme son nom l'indique) de l'absorption de plusieurs photons à la fois par un électron de valence. Pour que la promotion puisse avoir lieu, l'électron doit absorber au minimum N photons où N est donné par :

$$N = \left\lfloor \frac{E_g}{\hbar\omega} \right\rfloor \quad (1.2)$$

avec $\lfloor \cdot \rfloor$, désignant la partie entière, E_g la largeur de la bande interdite ou "énergie de gap" et $\hbar\omega$, l'énergie d'un photon. Pour SiO_2 , Al_2O_3 et MgO , N vaut respectivement 6, 6 et 5 lorsque la longueur d'onde utilisée est 800 nm , ce qui sera le cas pour une large partie de la suite de ce manuscrit. La théorie des perturbations à l'ordre N indique que le nombre d'électrons excités par unité de temps via ce processus dépend du nombre de photons disponibles à la puissance N et du nombre d'électrons dans la bande de valence prêts à être excités :

$$W_{mpi} = \rho_{vb}\sigma_N I^N \quad (1.3)$$

où ρ_{vb} est la densité d'électrons de valence (en cm^{-3}), σ_N est une section efficace généralisée (en $cm^{2N}.W^{-N}.s^{-1}$) et I , l'éclairement (en W/cm^2). Cette relation est illustrée de manière éclatante dans la thèse de Fabien Quéré par la figure 1.3. Sur cette figure, nous pouvons voir qu'à faible éclairement, le déphasage suit parfaitement une loi en I^6 pour SiO_2 et Al_2O_3 . Nous verrons dans la suite que dans ce régime, il existe une relation linéaire entre le déphasage et la densité d'électrons de conduction (cf Annexe B pour en voir la démonstration). Un phénomène de saturation apparaît ensuite à haute intensité pour les deux solides.

σ_N ($cm^{2N}.W^{-N}.s^{-1}$)	Références
1, 82.10 ⁻⁶⁹	[34]
4, 5.10 ⁻⁷²	[35]
2, 7.10 ^{-74±0,9}	[36]
1, 4.10 ⁻⁷⁸	[37]

TABLEAU 1.2 – Valeurs expérimentales de section efficace généralisée trouvées dans la littérature pour le cas d'une irradiation à 800nm d'un échantillon de SiO_2 en prenant $\rho_{vb} = 2, 2.10^{22}cm^{-3}$.

Il est possible d'estimer la valeur de σ_N par une loi d'échelle moyenne donnée dans [33] :

$$\sigma_N \approx 10^{-19} \cdot (10^{31 \pm 2})^{1-N} \quad (1.4)$$

Nous voyons que cette loi donne en réalité une approximation moyenne relativement grossière de cette valeur puisque l'incertitude porte sur l'ordre de grandeur et augmente avec l'ordre de l'ionisation multiphotonique ! Ceci traduit déjà une difficulté essentielle concernant la détermination de ce paramètre pourtant essentiel à la description de l'interaction lumière-matière. Un témoignage analogue de cette difficulté est la dispersion des valeurs qu'il est possible de trouver dans la littérature pour un matériau particulier. A titre d'exemple, quelques valeurs expérimentales sont données dans le tableau 1.2 pour le cas de SiO_2 . Il apparaît que dans ce petit échantillon, 9 ordres de grandeurs séparent les valeurs extrémales ! Cette grande dispersion peut être expliquée par le fait que la section efficace multiphotonique est souvent obtenue de manière très indirecte, souvent en mesurant un seuil d'endommagement ou une profondeur d'ablation. L'estimation de cette valeur est alors dépendante de plusieurs hypothèses. En particulier, le choix du critère physique d'endommagement ou d'ablation est un problème épineux qui entache cette détermination (nous verrons ceci plus en détail dans le chapitre 5). Ici, seule la première valeur du tableau utilise directement des observables optiques pour estimer la valeur de σ_N . Certains travaux théoriques permettent d'offrir une autre

estimation de cette section efficace à basse intensité. En particulier, l'article fondateur de Keldysh en 1965 [38], corrigé de quelques erreurs par Gruzdev [39] indique pour le cas de SiO_2 une valeur de $2, 2.10^{-70}cm^{2N}.W^{-N}.s^{-1}$. Toutefois, c'est une erreur de croire qu'il s'agit là d'une valeur unique que les expériences n'ont pas réussi à retrouver. Cette valeur est en effet tributaire d'hypothèses sur lesquelles nous reviendrons au paragraphe suivant. D'autres approches théoriques que celle initiée par Keldysh ont par ailleurs été présentées afin d'obtenir un taux d'ionisation multiphotonique en fonction de l'intensité incidente (voir par exemple [40], [41] ou [42]). Une difficulté supplémentaire vient s'ajouter si nous considérons des intensités encore plus élevées. En effet, lorsque les électrons de conduction sont soumis à des champs électriques importants, il devient nécessaire de prendre en compte leur énergie pondéromotrice. Cette dernière correspond à l'énergie moyennée sur un cycle de leur oscillation dans le champ laser et

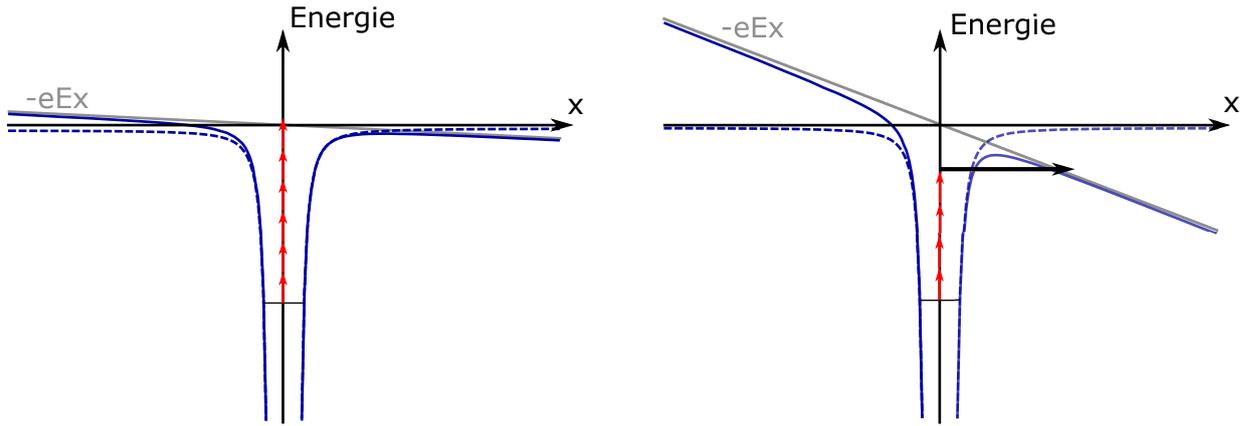


FIGURE 1.4 – En trait bleu est représenté le potentiel coulombien ressenti par l'électron en l'absence de champ (traits pointillés) et en présence de champ (traits pleins) pour deux situation. A gauche, le champ est faible ($\gamma \gg 1$) et l'ionisation multiphotonique domine. A droite, c'est l'inverse. Le champ déforme suffisamment le potentiel pour permettre l'ionisation tunnel.

est donnée par :

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega^2} \quad (1.5)$$

où e est la charge élémentaire d'un électron, m_e sa masse, E est le champ électrique subi par l'électron et ω_0 sa pulsation. A titre d'ordre de grandeur, cette énergie est égale à l'énergie d'un photon du champ incident pour un champ électrique à $800nm$ d'environ $140MV/cm$ soit un éclaircissement d'environ $37TW/cm^2$ dans un matériau tel que SiO_2 . Cette énergie pondéromotrice doit être prise en compte dans l'énergie d'ionisation :

$$\tilde{E}_g = E_g + U_p \quad (1.6)$$

Ainsi, au-delà d'une certaine intensité, il y a changement d'ordre de la non-linéarité de l'ionisation multiphotonique.

1.2.2 Ionisation Tunnel

A mesure que le champ électrique dans le solide devient important, il déforme le puits de potentiel dans lequel est piégé un électron de valence d'un atome. Comme illustré sur la figure 1.4, la barrière de potentiel à franchir pour s'échapper du puits devient de moins en moins haute et de moins en moins large. Un atome peut ainsi être ionisé par effet tunnel "pur" ou encore par l'association d'absorption multiphotonique et effet tunnel. Cet effet était déjà décrit par Keldysh [38] et le taux de photoionisation présenté dans son article couvre en réalité l'ionisation multiphotonique comme l'ionisation tunnel. On distingue alors deux régimes : à "basse" intensité, la première domine tandis qu'à haute intensité c'est la seconde. Il est alors utile pour quantifier un peu plus ces deux régimes d'introduire le paramètre adiabatique γ défini par :

$$\gamma = \frac{\omega \sqrt{m E_g}}{e E} \quad (1.7)$$

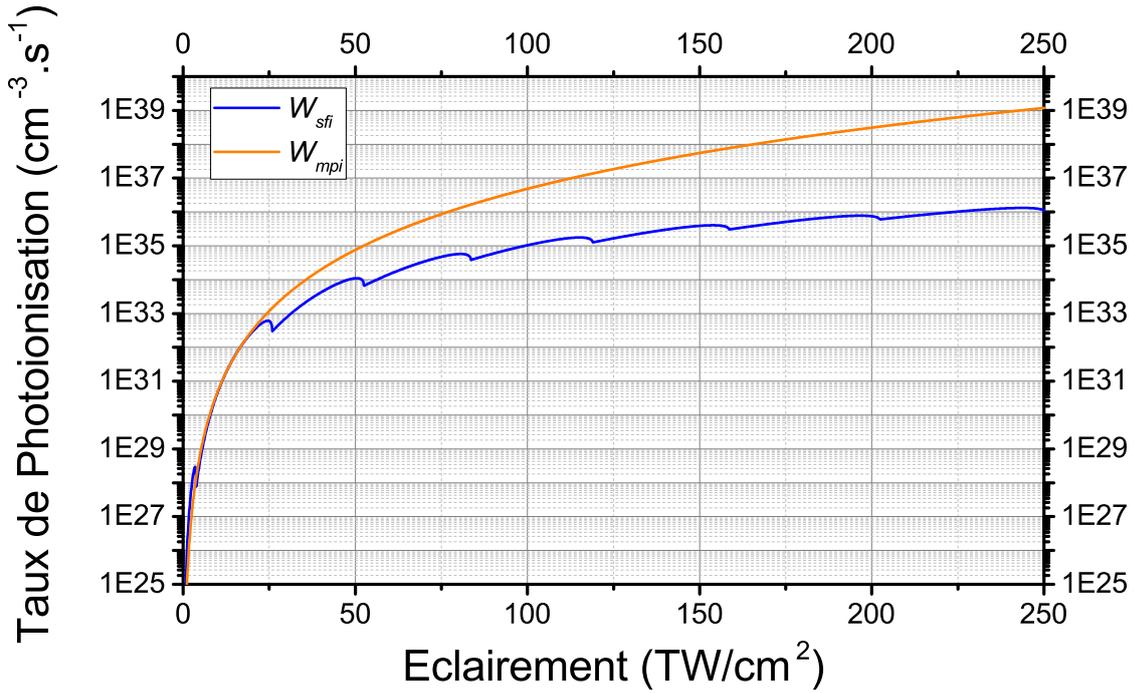


FIGURE 1.5 – Taux de photoionisation décrit par la formule de Keldysh [39] (en bleu) et par l'équation 1.3 (en orange) dans le cas de SiO_2 . Les paramètres pris pour effectuer le calcul sont $m^* = 0,5m_e$ et une bande non parabolique (structure de bande de Kane) pour W_{sfi} et $\rho_{vb} = 2,2 \cdot 10^{22} cm^{-3}$ et $\sigma_6 = 2,2 \cdot 10^{-70} cm^{12} \cdot W^{-6} \cdot s^{-1}$ pour W_{mpi} .

A $\gamma \ll 1$, nous nous trouvons dans le régime tunnel et à $\gamma \gg 1$, dans le régime multiphotonique. Ce taux de photoionisation global dit "de Keldysh" est représenté en figure 1.5 dans le cas de SiO_2 . Le modèle de Keldysh a l'avantage de prendre en compte l'ionisation mais n'en demeure pas moins sans défaut. En particulier, il dépend énormément de la structure de bande choisie pour modéliser le solide. Comme soulevé par V. Gruzdev [39], cette structure de bande peut être prise parabolique, non parabolique (structure de bande dite "de Kane" [43]) ou encore en forme de cosinus. Une fois la forme mathématique des bandes choisie, ce modèle dépend encore de leur courbure au travers d'un paramètre : la masse effective réduite de la paire électron-trou [44]. Enfin, comme nous pouvons le voir sur la figure 1.5, le taux de photoionisation calculé en fonction de l'éclairement incident présente certains artefacts. Ces artefacts peuvent s'expliquer qualitativement par l'influence de l'énergie pondéromotrice sur l'énergie nécessaire à l'ionisation. En d'autres termes, à chaque artefact il faut un photon de plus pour promouvoir un électron de valence dans la bande de conduction. Toutefois, les travaux théoriques de N. Shcheblanov *et al.* indiquent que ces artefacts sont en réalité le sous-produit de la violation de certaines règles de sélection quantique [45]. Ces travaux ont pour but de corriger l'expression de ce taux d'ionisation en champ fort de manière à éviter ces violations. D'autres travaux, menés par V. Gruzdev, considèrent que le problème se situe plutôt dans la prise en compte de bandes d'états supplémentaires [46].

1.2.3 Chauffage et ionisation par impact

Les électrons de conduction, une fois générés, peuvent absorber des photons un à un et gagner en énergie dans la bande de conduction atteignant un niveau d'excitation encore plus grand. Le taux d'occurrence de ce mécanisme (i.e. le nombre de photons absorbés par unité de temps et de volume) peut ainsi s'écrire :

$$W_{heat} = \sigma_{heat} \rho_{cb} \frac{I}{h\nu} \quad (1.8)$$

Bien que nous ne sachions pas pour l'instant de quoi dépend la section efficace σ_{heat} , il paraît en effet naturel que cette expression soit proportionnelle à la densité d'électrons de conduction ρ_{cb} et à l'intensité laser incidente puisqu'elle fait au moins intervenir un électron de conduction et un photon. Toutefois, ces transitions doivent obéir aux lois de conservation usuelles : la conservation de l'énergie et celle de l'impulsion. Dans cette optique, il est nécessaire de faire intervenir un troisième corps, pour satisfaire la deuxième de ces lois. En effet, l'impulsion d'un photon étant très faible, la seule absorption de ce dernier n'offre que très peu de liberté sur les transitions électroniques possibles. En réalité, elle ne permet que des transitions interbranches. Ceci est illustré sur la figure 1.6. Une question suit immédiatement cette affirmation : quelle est l'identité de ce troisième corps ? En réalité, cette dernière n'est pas unique et peut potentiellement correspondre à toutes les autres entités présentes dans le milieu. La réponse à cette question est donc largement conditionnée par plusieurs paramètres du milieu comme du champ laser excitateur. En particulier, l'intensité incidente utilisée, comme la densité d'électrons de conduction déjà générée sont cruciales pour déterminer quelle combinaison sera privilégiée. Les phonons sont souvent invoqués lorsqu'il est question de ce chauffage d'électrons de conduction [47, 48]. Toutefois, Belsky *et al.* affirment qu'à haute intensité, les transitions dominantes dans le cas du *CsI* sont directes et interbranches et correspondent en réalité à l'absorption de plusieurs photons [49]. Enfin, il apparaît qu'un électron de conduction donné peut acquérir plus d'énergie en entrant en collision avec un ion [44]. Ceci est évidemment d'autant plus efficace que la densité d'ions (et donc la densité d'électrons de conduction) est élevée.

Un électron peut également entrer en collision avec un autre électron. Un transfert d'énergie cinétique entre les deux électrons peut ainsi avoir lieu. Si l'autre électron est un électron de valence, il est alors possible de promouvoir ce dernier dans la bande de conduction. C'est le phénomène d'ionisation par impact ou collisionnelle. Pour ce faire, il convient comme précédemment de satisfaire les lois de conservation. Ainsi, ce processus n'est permis que si l'électron de conduction incident possède suffisamment d'énergie cinétique. Le seuil d'énergie correspondant est donné [50, 51] par :

$$E_{imp} = \left(1 + \frac{\mu}{m_{vb}^*}\right) \tilde{E}_g \quad (1.9)$$

où $\mu = \frac{m_{vb}^* m_{cb}^*}{m_{vb}^* + m_{cb}^*}$ est la masse réduite effective de la paire d'électrons impliqués dans la collision et m_{vb}^* et m_{cb}^* les masses effectives des électrons de valence et de conduction. Dans *SiO₂*, cette énergie seuil a été estimée supérieure à 13,5eV [51]. Il est donc possible d'introduire un nouveau taux d'ionisation par unité de volume de la forme :

$$W_{impact} = \tilde{\alpha} \frac{\rho_{vb}}{\rho_{vb,i}} \rho_{cb} (E > E_{imp}) \quad (1.10)$$

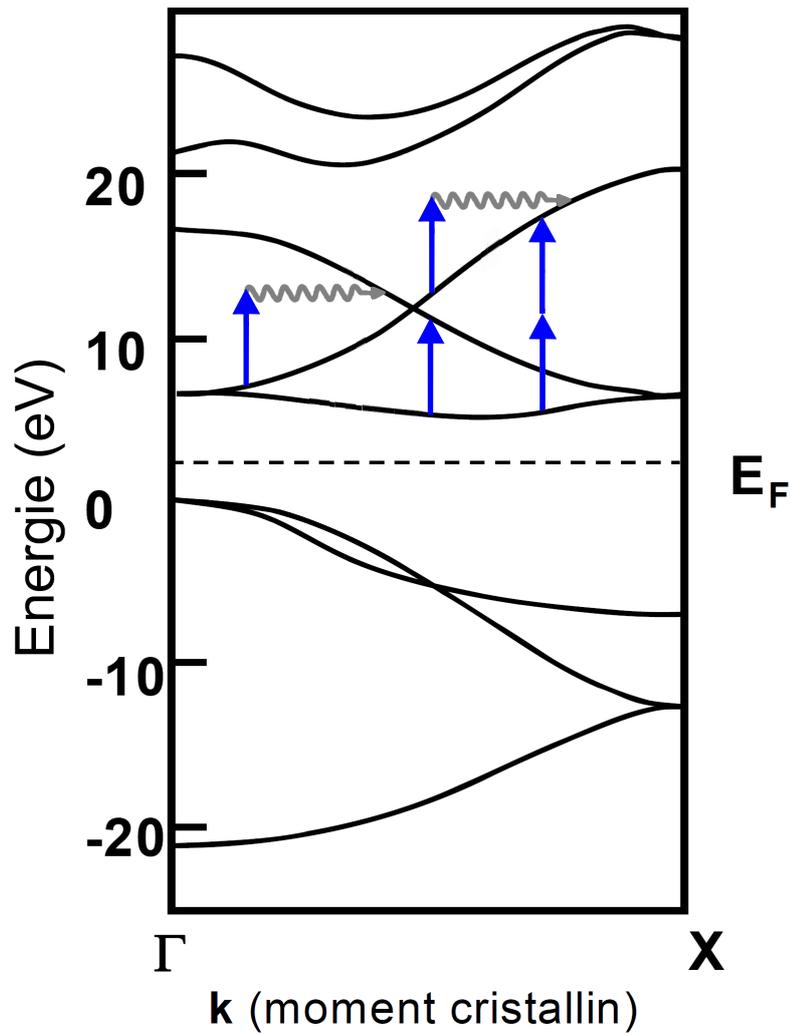


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des transitions (intra et interbranches) assistées par phonon et les transitions interbranches (mono et multiphotoniques) dans la bande de conduction. Schéma modifié à partir de [33].

où $\tilde{\alpha}$ apparaît comme une fréquence de collision et $\rho_{cb}(E > E_{imp})$ désigne la densité d'électrons de conduction dont l'énergie est supérieure à celle de E_{imp} . Nous voyons que si cet enchainement de processus (chauffage puis ionisation par impact) est très efficace, il peut conduire à une augmentation drastique du nombre d'électrons de conduction. En effet, partant d'un électron de conduction, il est possible d'en créer deux puis quatre, etc... Cette multiplication d'électrons est ainsi souvent qualifiée d'avalanche électronique. La question de l'efficacité de ce mécanisme est donc cruciale puisque ses effets peuvent s'avérer considérables. Ainsi, une attention particulière a été portée dans la littérature sur le rôle joué par le duo chauffage puis ionisation par impact et en particulier sa forme la plus extrême : l'avalanche électronique. Cette question est en fait celle de l'estimation des sections efficaces σ_{heat} et $\tilde{\alpha}$ de ces deux mécanismes ainsi que de leurs dépendances aux différentes conditions expérimentales.

Un petit calcul d'ordre de grandeur est souvent utile pour fixer certaines idées. Considérons par exemple une impulsion d'une centaine de femtosecondes et d'un éclairement de l'ordre d'une dizaine de TW/cm^2 à $800nm$. Quelle doit être la section efficace σ_{heat} pour multiplier par 2 le nombre d'électrons de conduction et ainsi obtenir une avalanche électronique ? Pour ce faire, il faut qu'un électron initialement au bas de la bande de conduction absorbe au moins 9 photons pour pouvoir atteindre une énergie supérieure E_{imp} et participer à l'ionisation par impact. Ceci nous amène, en faisant plusieurs hypothèses simplificatrices (constance de l'éclairement, de la section efficace σ_{heat} , efficacité de l'ionisation par impact très importante, etc) à $\sigma_{heat} \approx 2.10^{-16}cm^2$. Ceci constitue une valeur supérieure aux sections efficaces trouvées dans la littérature. En effet, les calculs ne considérant que des transitions assistées par phonons mènent à des valeurs de l'ordre de $10^{-19}cm^2$ [52, 53, 54]. Les calculs considérant également les transitions directes, non-assistées par phonon présentent des valeurs bien plus importantes, de l'ordre de 10^{-16} - $10^{-17}cm^2$ [49] mais toujours inférieures à la valeur obtenue par simple calcul d'ordre de grandeur. De prime abord, il apparaît donc que le déclenchement de l'avalanche requiert des conditions expérimentales extrêmes. L'importance relative de ce phénomène est toujours soumise à d'intenses discussions en particulier dans le cadre de l'endommagement des matériaux, domaine qui a pourtant été étudié de manière soutenue. Certains travaux durant les années 1990 ont suggéré que l'ionisation par impact y jouait un rôle prépondérant pour des durées d'impulsions courtes ($\approx 100fs$) comme longues ($\approx 1ns$) [55]. Il fait aujourd'hui consensus que cette importance relative dépend beaucoup des paramètres expérimentaux. En particulier, elle semble dépendre de la durée de l'impulsion [56, 57] ainsi que de son éclairement [54, 44] ou encore de la largeur de la bande interdite du matériau [36]. De surcroît, le débat concerne aussi l'autre grandeur caractérisant ce phénomène : la fréquence de collisions $\tilde{\alpha}$. Dans le cadre du modèle des équations de taux multiples (voir section 1.4.3), la valeur de $\tilde{\alpha} = 10^{15}s^{-1}$ pour SiO_2 semble faire consensus [54, 58]. Cette valeur est issue d'un calcul effectué par Kaiser *et al.* [53] utilisant la théorie perturbative au premier ordre en mécanique quantique. Toutefois, la validation de cette valeur n'est pas chose aisée car, comme nous l'avons vu, celle-ci dépend beaucoup de la manière de décrire les phénomènes qui précèdent l'ionisation par impact (i.e. l'ionisation multiphotonique initiale et le chauffage). En particulier, ce phénomène dépend non seulement des populations d'électrons de valence et de conduction mais en plus de la distribution énergétique de

ces populations. Il est donc difficile de séparer la contribution de tel ou tel phénomène d'un point de vue expérimental et donc, de confirmer ou d'infirmer cette valeur. Cette conclusion reviendra comme un leitmotiv dans tout ce manuscrit puisqu'elle constitue l'un des obstacles principaux à l'interprétation et la compréhension des expériences menées dans le domaine.

1.2.4 Ionisation assistée par défaut

Jusqu'à présent nous avons considéré des solides dépourvus de toute impureté ou défaut dans la structure cristalline : en bref, des solides parfaits. La considération de ces imperfections complique quelque peu la représentation du diagramme de bandes. Les défauts les plus communs sont ponctuels et, comme les impuretés, créent des niveaux d'énergie accessibles dans la bande précédemment interdite. Ces niveaux peuvent jouer un rôle essentiel dans l'excitation comme la relaxation d'un solide. En ce qui concerne l'excitation du solide, ils peuvent par exemple abaisser le nombre de photons nécessaire pour promouvoir un électron dans la bande de conduction. Ces défauts peuvent également jouer un rôle dans la relaxation du solide (qu'ils soient présents initialement ou formés pendant l'interaction avec le laser) comme nous allons le voir dans la section suivante.

1.3 Mécanismes Fondamentaux de relaxation

Lors de son interaction avec l'impulsion laser, le solide a vu ses électrons être promus dans la bande de conduction, et même gagner encore en énergie une fois promus. Le matériau irradié est donc pendant, et à l'issue de cette interaction, dans un état violemment en dehors de l'équilibre thermodynamique. L'étude de sa relaxation nous renseigne non seulement sur l'excitation qui a précédé mais également sur les mécanismes internes ayant lieu dans ce solide. Comme nous allons le voir, il existe plusieurs processus de relaxation possibles, faisant intervenir des échelles de temps très disparates. Ces échelles de temps peuvent en effet être semblables à celle de l'excitation¹ ou bien plus longues suivant la nature du processus. Nous verrons dans ce paragraphe trois voies de relaxation que sont les collisions des électrons excités avec d'autres entités du solide, la recombinaison électron-trou ainsi que le piégeage des électrons de conduction.

1.3.1 Collisions

A l'intérieur de la bande de conduction, les électrons peuvent atteindre des niveaux d'énergie très élevés comme l'ont d'ailleurs démontré plusieurs expériences de spectroscopie de photoémission [59, 60]. Ceci est illustré par la figure 1.7. Nous pouvons y observer qu'après irradiation d'un échantillon de quartz par une impulsion de $40fs$ à $800nm$, une quantité non négligeable d'électrons possédant une énergie cinétique de $25eV$ ont pu être détectés. De manière analogue à ce que nous avons vu au paragraphe

1. Ceci constitue d'ailleurs une raison supplémentaire d'intérêt puisque dans ce cas, la compréhension des mécanismes d'excitation du diélectrique passe paradoxalement par la compréhension de la relaxation, les deux se déroulant en même temps.

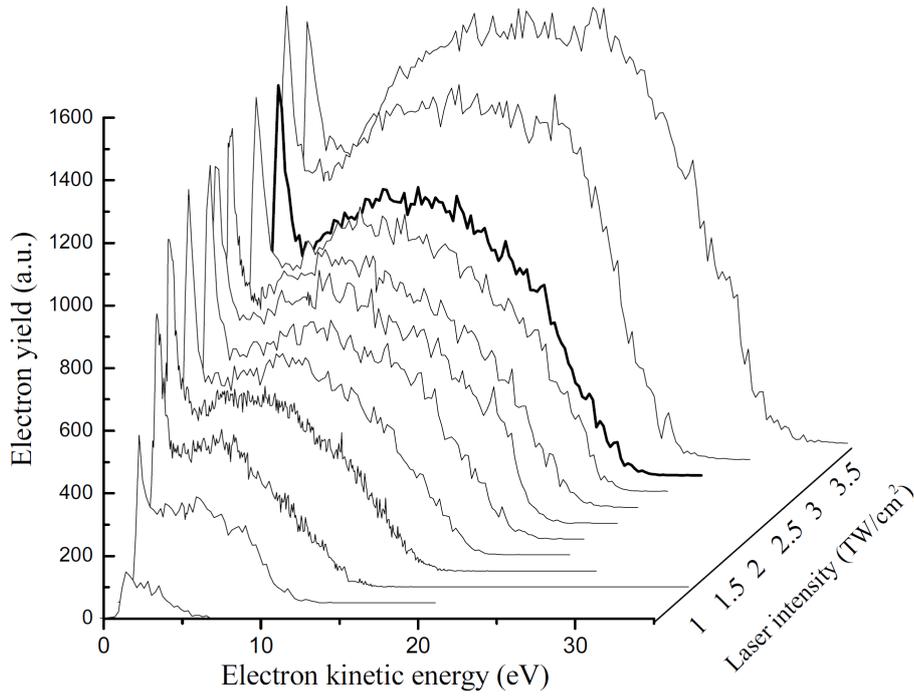


FIGURE 1.7 – Spectres de photoélectrons dans SiO_2 excité par une impulsion laser de $40 fs$ pour plusieurs intensités crêtes de 1 à $3,5 TW/cm^2$. Figure issue de [60].

1.2.3, les électrons de conduction peuvent relaxer ou "se refroidir" en entrant en collisions avec les diverses entités présentes dans le solide. Ces entités sont essentiellement les ions du réseau, les phonons ainsi que les autres électrons de conduction.

Les collisions électrons-phonons et en particulier leur taux d'occurrence ont été très bien décrits par Arnold *et al.* [61] ainsi que par Cartier *et al.* [62]. Il s'agissait alors de caractériser le transport électronique dans ce matériau via l'équation de Boltzmann dans une simulation de Monte Carlo. Plusieurs types de phonons avaient été pris en compte : des phonons acoustiques ainsi que des phonons optiques longitudinaux dont les deux modes les mieux couplés aux électrons de conduction ont des énergies de $63 meV$ et $153 meV$ [63, 64, 65]. Suivant l'article de Fischetti *et al.* [65, 62], nous pouvons écrire la fréquence de collisions entre électrons et phonons optiques (modes longitudinaux) via :

$$\nu_{e-LO}(w) = \sqrt{\frac{m_{eff}}{2}} \frac{e^2 \omega_{LO}}{4\pi \hbar} \left(\frac{1}{\epsilon_{>}} - \frac{1}{\epsilon_{<}} \right) \frac{1}{\sqrt{w}} \cdot \left(n_{LO} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 \mp \omega_{LO}/w}}{\pm 1 \mp \sqrt{1 \mp \omega_{LO}/w}} \right) \quad (1.11)$$

où ω_{LO} est la pulsation des phonons optiques, $\epsilon_{<}$ et $\epsilon_{>}$, les perméabilités diélectriques à des pulsations respectivement inférieures et supérieures à ω_{LO} . w , l'énergie de l'électron et n_{LO} , le nombre d'occupation moyen des niveaux de phonons optiques. Les symboles du haut (bas) dans l'équation font référence à l'émission (l'absorption) d'un phonon.

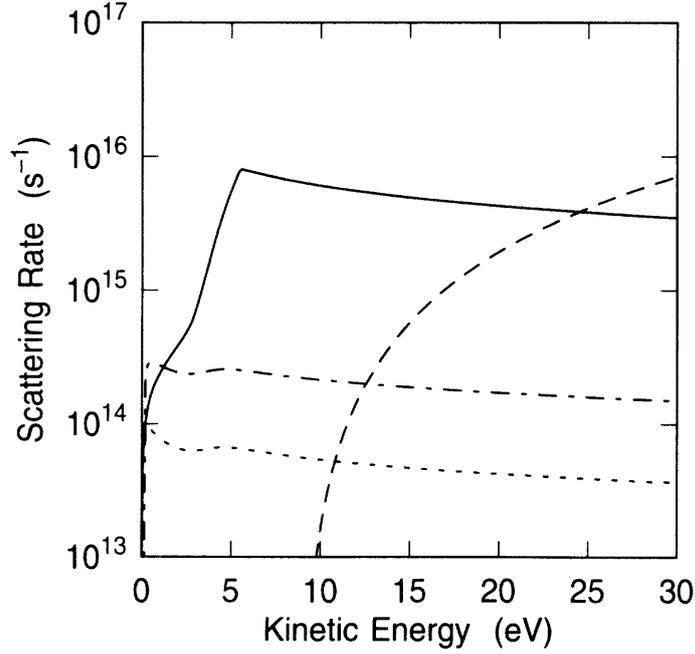


FIGURE 1.8 – Fréquences de collisions électron-phonons calculées par Arnold *et al.*. La fréquence de collisions électron-phonon acoustique est représentée en trait plein. Les courbes en pointillés et en pointillés-tirets représentent respectivement les fréquences de collisions entre électrons et les modes longitudinaux des phonons optiques à 63meV et 153meV . La courbe en tirets représente le taux d'ionisation par impact. Figure issue de [61].

La fréquence de collisions entre électrons et phonons acoustiques s'écrit quant à elle [65] :

$$\nu_{e-ac}(w) = \frac{3m_{eff}C_{ac}^2}{4\pi\rho\hbar k} \int_{q_c}^{q_{max}} \frac{q^3}{\hbar\omega(q)} \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} + n_q \right) dq \quad (1.12)$$

où k et q sont les vecteurs d'onde respectifs des électrons et des phonons. $q_c = 2m_{eff}c_s$, $c_s = 4,6 \cdot 10^5 \text{cm/s}$ est la vitesse du son et $q_{max} = 2k - q_c$. C_{ac} est la constante de couplage électron-phonon acoustique, ρ est la densité du quartz, et n_q la fonction de Bose au vecteur d'onde q . Enfin, la relation de dispersion $\omega(q)$ est donnée par :

$$\begin{cases} \hbar\omega(q) = \frac{2}{\pi}\hbar k_{BZ}c_s \sqrt{1 - \cos(\pi q/2k_{BZ})} & q < k_{BZ} \\ \hbar\omega(q) = 2\pi\hbar k_{BZ}c_s & q \geq k_{BZ} \end{cases} \quad (1.13)$$

où $k_{BZ} = 1,208 \cdot 10^8 \text{cm}^{-1}$ [62] est le vecteur d'onde à la limite de la zone de Brillouin.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.8, les temps caractéristiques associés à ces collisions vont de la dizaine de femtoseconde à presque $0,1\text{fs}$ pour les électrons de haute énergie entrant en collision avec des phonons acoustiques. Les échelles de temps impliquées dans ces processus sont donc d'un ordre de grandeur comparable à celui de l'excitation par l'impulsion laser. Ce sont par ces processus que les électrons cèdent leur énergie au réseau et ainsi, augmentent la température de ce dernier.

Les collisions électron-électron ont été décrites de manière semi-classique par Christensen *et al.* via le modèle de Drude [58]. La fréquence de collision utilisée est celle d'un gaz d'électrons classique [66] :

$$\nu_{e-e} = 4\pi\sqrt{2}r^2v\rho_{cb} \quad (1.14)$$

où r est le rayon des électrons de conduction, v leur vitesse et ρ_{cb} , leur densité. Le rayon des électrons est ici comme étant la longueur de Debye donnée par [66] :

$$r^2 = \frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 \rho_{cb}} \quad (1.15)$$

où T_e est la température électronique. Cette température intervient également dans l'expression de la vitesse que Christensen *et al.* obtiennent en utilisant le théorème d'équipartition :

$$v = \sqrt{\frac{3k_B T_e}{m_e}} \quad (1.16)$$

Finalement, la fréquence de collisions électron-électron s'écrit :

$$\nu_{e-e} = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{6}{m_e}} (k_B T_e)^{3/2} \quad (1.17)$$

Comme noté dans l'article, le fait que ce taux soit indépendant de la densité d'électrons de conduction est particulièrement surprenant. Notons que le consensus est loin d'avoir été obtenu cette expression car, par exemple, la théorie du liquide de Fermi donne une fréquence de collisions en $\nu_{e-e} \propto T_e^2/E_F$ où E_F est l'énergie de Fermi du solide [17]. Ce taux de collisions a par exemple été utilisé dans [67]. Dans les deux cas, il est probable que les équations ne soient plus valables à haute densité électronique lorsque le principe d'exclusion revêt une importance non négligeable. En effet, l'établissement de ces deux taux commence par l'approximation des électrons indépendants². Enfin, la fréquence de collisions électron-électron a également été calculée par N. Shcheblanov dans son manuscrit de thèse [44] via le calcul d'intégrales de collisions injectées par la suite dans l'équation de Boltzmann. Nous n'entrons pas dans les détails car ils dépassent largement le cadre de ce manuscrit. Contentons-nous simplement ici de relayer les conclusions auxquelles est arrivé N. Shcheblanov : contrairement à ce qui a précédé, la fréquence de collisions dépend bien ici de la densité d'excitation comme de l'énergie des électrons. Ceci est illustré par la figure 1.9.

Les collisions électron-ion ont également fait l'objet d'études théoriques, quoique moins nombreuses. L'essentiel de ces travaux concernent en réalité la physique des plasmas où la fréquence de collisions est donnée par [69] :

$$\nu_{e-i} \propto Z\rho_{cb} \ln(\Lambda) T_e^{-3/2} \quad (1.18)$$

2. Les effets des électrons entre eux sont pris en compte dans une certaine mesure par la longueur d'écrantage de Debye dans un cas et par la théorie des perturbations au premier ordre dans le second mais il n'est pas sûr que ce soit suffisant lorsque la densité d'électrons de conduction atteint des valeurs extrêmes. C'est en tous cas l'argument qu'avait donné L. Landau à la fin des années 50 [68, 17].

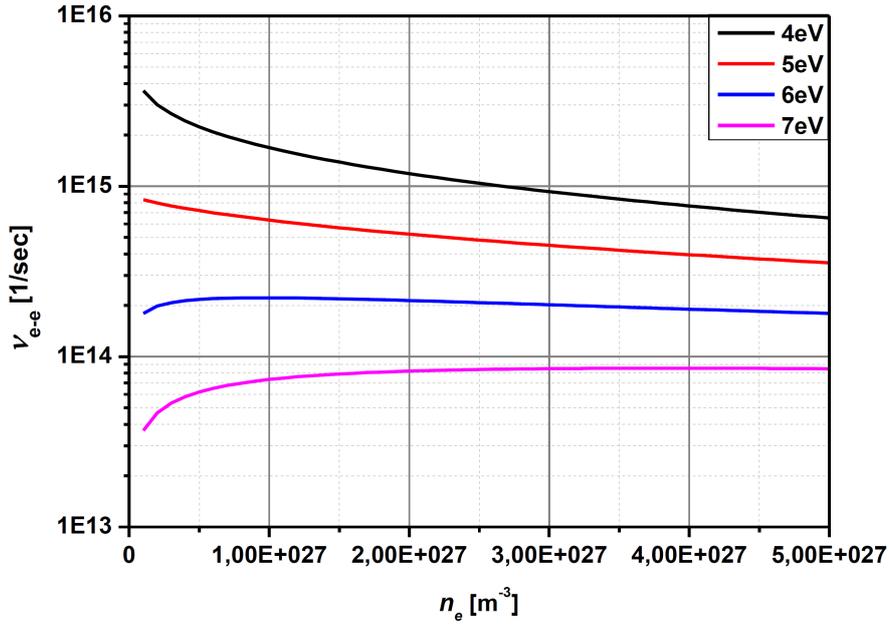


FIGURE 1.9 – Fréquence de collisions électron-électron en fonction de la densité d'électrons de conduction pour différentes valeurs de l'énergie moyenne des électrons. Figure issue de [44].

où $\ln(\Lambda)$ est le logarithme Coulombien et Z la charge de l'ion impliqué dans la collision. Il est également possible de calculer ce taux de la même manière que la troisième méthode présentée pour les collisions électron-électron. Là encore, nous ne nous attarderons pas sur ces résultats. Disons juste que le calcul des fréquences de collisions, et en particulier celles impliquant des électrons de conduction avec toute autre entité que des phonons semble toujours soumise à débat.

1.3.2 Recombinaison électron-trou

Nous venons de voir comment les électrons de conduction peuvent relaxer et se thermaliser à l'intérieur de la bande de conduction. A l'instar du processus qui nous intéresse ici, les autres voies de relaxation impliquent des entités en dehors de la bande de conduction. Comme son nom l'indique, la recombinaison électron-trou procède de la captation d'un électron de conduction par un ion. L'électron de conduction remplit donc un état de valence laissé vacant (un trou) après l'excitation de l'atome correspondant. Ce processus peut se faire de manière radiative ou non, suivant la température du cristal. La recombinaison électron-trou s'effectue sur des échelles de temps bien plus longues que les processus que nous avons déjà mentionnés (de l'ordre 1-10ns). Nous verrons que le taux de recombinaison peut afficher une dépendance en ρ_{cb} ou en ρ_{cb}^2 si la mobilité des électrons est grande (voir chapitre 4). En effet, si tel est le cas, un électron de conduction peut se recombiner avec n'importe quel trou et non plus seulement celui à partir duquel il a été généré. Le matériau étant au départ neutre, la densité de trou est égale à la densité d'excitation et ainsi $\nu_{recombinaison} \propto \rho_{cb}^2$.

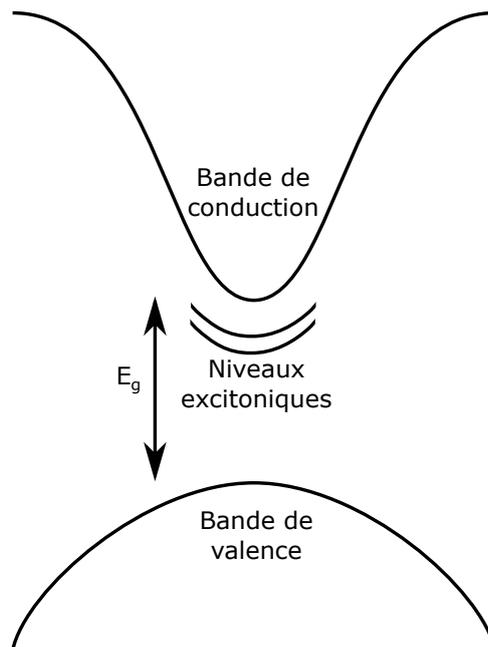


FIGURE 1.10 – Illustration schématique des niveaux excitoniques dans une structure de bandes.

1.3.3 Piégeage des électrons

Les électrons de conduction peuvent également relaxer en se faisant piéger dans un puits de potentiel Coulombien sans toutefois redevenir des électrons de valence. Ce puits peut être causé par un atome ayant été ionisé (i.e. un trou) par l'impulsion laser, on parle alors de piégeage intrinsèque. Lorsque le puits est formé par un défaut cristallin, comme par exemple la vacance d'un atome électronégatif ou encore un défaut de substitution, on qualifie le piégeage d'extrinsèque. C'est le cas par exemple lorsqu'il existe un oxygène vacant dans une maille de Al_2O_3 . La paire constituée par l'électron et le trou forment un exciton.

Les excitons intrinsèques ont été très largement étudiés dans SiO_2 . Les travaux de K. Tanimura *et al.* [70] ainsi que de C. Itoh *et al.* [71] ont permis de mettre en évidence via des expériences de luminescence et de spectroscopie d'absorption, un pic d'émission à $2,8eV$ ainsi qu'un pic d'absorption à $5,2eV$. Dans le quartz, l'exciton provient d'un déplacement de $0,4\text{\AA}$ d'un ion oxygène vers un site interstitiel [72, 73]. Le réseau est donc localement déformé à l'endroit de l'exciton, ce qui entrave son mouvement : on parle d'exciton auto-piégé (STE). Ainsi, la création d'un exciton correspond à la création de niveaux d'énergie dans la bande initialement interdite comme illustré sur le schéma 1.10. Le temps caractéristique de formation des STE dans le quartz est très rapide. Il a été mesuré par interférométrie fréquentielle résolue en temps et vaut environ $150fs$ [74]. Il est donc nécessaire de tenir compte de ce phénomène puisque comme nous le verrons par la suite, la formation des STE est associée à un changement de l'indice optique du matériau³ et ce, avec une échelle de temps comparable à celle des impulsions lasers que nous utiliserons.

3. Ceci paraît normal puisqu'un STE déforme le réseau cristallin.

Des études concernant ce type de processus ont également eu lieu dans le saphir. Il est apparu que le temps de relaxation correspondant est en réalité beaucoup plus long dans ce matériau (de l'ordre de la *ns* voire la dizaine de *ns*) [75]. Ces études ont été effectuées par spectroscopie d'absorption et suggèrent la présence d'excitons dus à des défauts de Frenkel intrinsèques (i.e. déplacement d'un cation Al^{3+} d'un site du réseau vers un site interstitiel [76]). Cette conclusion est la même que celle des travaux menés par Aluker *et al.* [77]. La présence d'excitons a par ailleurs été prouvée par des expériences de modification de volume [71] et de luminescence [78]. Ces dernières révèlent un pic d'émission à $7,8eV$ après excitation de l'échantillon par des ions lourds ou par des photons *VUV*. Ce pic possède un spectre d'émission étroit centré en $8,8eV$, ce qui indique que les excitons dont il est question sont faiblement liés. On les a, à ce titre, qualifiés d'excitons auto-piégés "doux" (Soft-STE). Nous verrons dans le chapitre 4 pourquoi le recours aux défauts de Frenkel dans le saphir est peu convaincant pour expliquer la relaxation du solide excité mais également comment les excitons eux-mêmes relaxent aux temps longs.

1.4 Modélisation de l'interaction

Nous venons de voir les différents processus d'excitation et de relaxation pouvant avoir lieu dans un solide isolant pendant ou après son interaction avec une impulsion laser ultra-brève. Pour avoir accès à ces processus ou plus précisément à leur impact sur les propriétés du solide, il est nécessaire de modéliser cette interaction. De nombreux modèles ont vu le jour pour tenter de rendre compte de ces modifications. Tous ces modèles proposent des approches très différentes : semi-classiques comme purement quantiques, statistiques comme cinétiques, phénoménologiques comme *ab initio*. Nous allons nous intéresser à trois d'entre eux, le modèle à deux températures, un modèle cinétique basé sur l'équation de Boltzmann ainsi que le modèle à équations de taux multiples.

1.4.1 Modèle à deux températures

Le modèle à deux températures est un modèle statistique. Il traite les électrons et les ions du réseau comme deux sous-systèmes séparés. En particulier, son nom vient du fait qu'il attribue une température différente à chacun de ces deux sous-systèmes thermodynamiques. Le couplage entre ces deux sous-systèmes est ensuite traité de manière phénoménologique. Historiquement, ce modèle a été décrit par Kaganov *et al.* à la fin des années 50 [79] puis repris par Anisimov dans les années 70 pour décrire l'interaction entre un laser ultra-bref et un solide métallique [80]. Ce modèle fut étendu aux semiconducteurs par H. M. Van Driel [81] puis aux matériaux diélectriques. Dans ce modèle, la densité d'excitation du matériau est généralement gouvernée par une équation de taux unique. La distribution de ces électrons dans la bande de conduction est ensuite prise comme celle de Fermi-Dirac (donnée par l'équation 1.1). Ceci permet de pouvoir traiter les électrons excités comme le réseau avec les équations de la physique statistique à l'équilibre. Il est alors possible de déduire plusieurs quantités physiques comme les capacités calorifiques de chacun de ces deux sous-systèmes, la

densité énergétique gagnée par le système électronique puis transférée au réseau. Ce modèle a récemment été étendu par Rämmer et al. pour prendre en compte l'évolution des propriétés optiques du matériau durant son interaction avec l'impulsion laser [82]. Il a été très largement appliqué, avec un certain succès, à l'étude de l'endommagement et de l'ablation laser de matériaux isolants, semiconducteurs ou métalliques [83, 67, 82]. Il existe toutefois quelques difficultés inhérentes à ce modèle, et en particulier, celle concernant son hypothèse de départ. En effet, pour être valide, l'application de la distribution de Fermi-Dirac nécessite l'équilibre thermodynamique. Or, comme nous l'avons déjà mentionné, le solide se trouve durant une grande partie de son interaction avec l'impulsion laser dans un état violemment hors-équilibre. Certains travaux ont par exemple estimé que dans le cas d'un échantillon de quartz irradié par une impulsion de 100fs à un éclairement de $62,5\text{TW}/\text{cm}^2$, la thermalisation des électrons de conduction prend entre 30 et 50fs [48]. Pour contreenir à cette difficulté, il est possible d'utiliser un modèle cinétique basé sur l'équation de Boltzmann.

1.4.2 Modèle cinétique

La description des électrons de conduction, de leur distribution en énergie ainsi que du transfert de leur énergie au réseau peut se faire via l'équation de Boltzmann. Un des grands avantages de cette description est qu'elle ne fait pas l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. De plus, contrairement à l'utilisation d'équations de diffusion de type Fokker-Planck [84], cette approche peut être effectuée sans introduire de paramètre phénoménologique. Les processus microscopiques dont nous avons parlé sont traités sous la forme d'intégrales de collision qui sont ensuite inclus dans l'équation de Boltzmann. Ce modèle a été utilisé avec succès par Kaiser *et al.* dans leur article fondateur de 2000 [53]. Le modèle a ensuite été étendu par N. Shcheblanov durant sa thèse de doctorat pour effectuer quelques corrections notamment concernant le terme de photoionisation ainsi que pour inclure les collisions électron-ion [44]. Cette approche, bien que satisfaisante d'un point de vue théorique, est difficile à mettre en place numériquement et fait intervenir de très longs calculs. Une approche plus simple a donc été choisie pour la suite de ce manuscrit : le modèle à équations de taux multiples.

1.4.3 Équations de taux multiples

Le modèle à équations de taux multiples (MRE) a été proposé en premier lieu par B. Rethfeld [51] (il est d'ailleurs souvent appelé modèle de Rethfeld dans la littérature). Historiquement, ce modèle a été mis au point pour offrir une description simple (comparé à l'équation de Boltzmann) mais non simpliste (comparé à l'équation de taux unique ou SRE). Quelques ajustements ont ensuite été effectués pour étendre le modèle aux processus de relaxation, notamment par B.H. Christensen et P. Balling [58]. Il repose sur une description de la bande de conduction en une série de niveaux discrets espacés d'une énergie égale à celle des photons de l'impulsion laser et portant chacun une densité d'électrons notée ρ_i pour le $i^{\text{ème}}$ niveau. Il est alors possible d'écrire (comme le nom du modèle l'indique) les équations de taux correspondant aux populations de ces différents niveaux énergétiques. Les différents processus (notamment de relaxation) peuvent ensuite être ajoutés de manière phénoménologique. Ainsi, les équations de taux

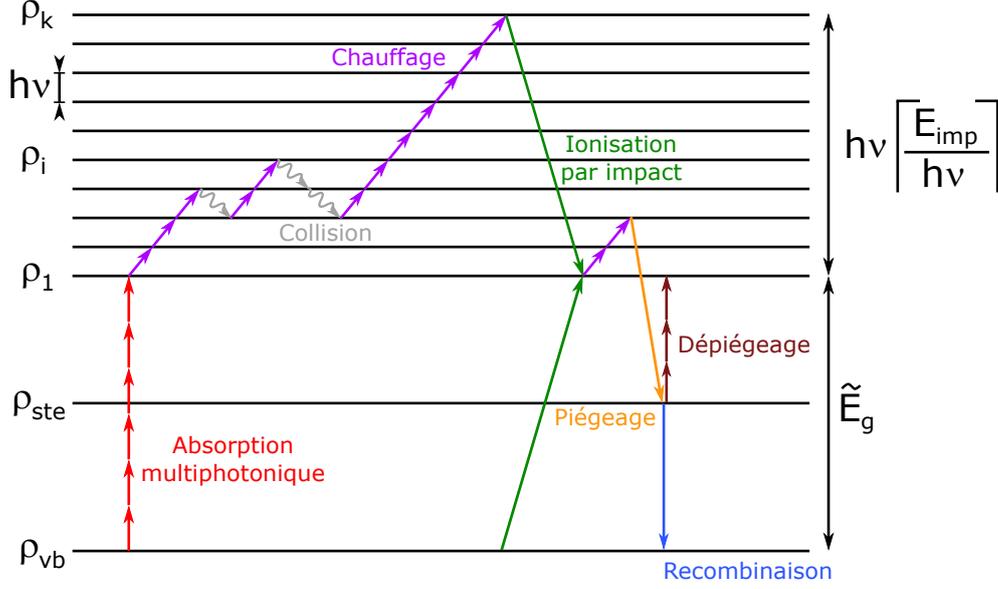


FIGURE 1.11 – Illustration des différents processus considérés dans le cadre du modèle à équations de taux multiples. Sont inclus l'absorption multiphotonique, le chauffage, les collisions dans la bande de conduction, l'ionisation par impact et le piégeage des électrons de conduction. Le symbole $\lceil \rceil$ désigne la partie entière plus un.

portant sur les niveaux de conduction et de piégeage s'écrivent :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \rho_{vb} \sigma_n I^n + \rho_{ste} \sigma_{n_{ste}} I^{n_{ste}} - \sigma_{heat} \rho_1 \frac{I}{h\nu} + 2\tilde{\alpha} \frac{\rho_{vb}}{\rho_{vb,i}} \rho_k - \frac{\rho_1}{\rho_{cb}} W_{ste} \quad (1.19)$$

⋮

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sigma_{heat} (\rho_{i-1} - \rho_i) \frac{I}{h\nu} - \frac{\rho_i}{\rho_{cb}} W_{ste} \quad (1.20)$$

⋮

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \sigma_{heat} \rho_{k-1} \frac{I}{h\nu} - \tilde{\alpha} \frac{\rho_{vb}}{\rho_{vb,i}} \rho_k - \frac{\rho_k}{\rho_{cb}} W_{ste} \quad (1.21)$$

où k est le premier niveau d'énergie supérieure à E_{imp} (cf équation 1.9). Soit,

$$k = \left\lceil \frac{E_{imp}}{h\nu} \right\rceil \quad (1.22)$$

avec $\lceil \rceil$ désignant la partie entière plus un. Ainsi, l'évolution de la densité totale d'électrons de conduction, de STE et d'électrons de valence satisfait le triplet d'équations :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_{cb}}{\partial t} &= \rho_{vb} \sigma_n I^n + \rho_{ste} \sigma_{ste} I^{n_{ste}} + \tilde{\alpha} \frac{\rho_{vb}}{\rho_{vb,i}} \rho_k - W_{ste} \\ \frac{\partial \rho_{ste}}{\partial t} &= W_{ste} - \rho_{vb} \sigma_{n_{ste}} I^{n_{ste}} - W_{rec} \\ \frac{\partial \rho_{vb}}{\partial t} &= -\frac{\partial \rho_{cb}}{\partial t} - \frac{\partial \rho_{ste}}{\partial t} \end{cases} \quad (1.23)$$

Dans le membre de droite de la première de ces trois équations, nous reconnaissons successivement l'absorption multiphotonique à n photons, le dépiégeage qui est en réalité l'absorption multiphotonique de n_{ste} photons par un exciton, l'ionisation par impact, et le piégeage. Dans la seconde équation, nous voyons que la population des excitons peut uniquement croître via le piégeage des électrons de conduction, et décroître par dépiégeage ainsi que par recombinaison des STE.

Toutes les sections efficaces (σ_n , σ_{ste} , σ_{heat} et $\tilde{\alpha}$) sont supposées constantes. Le terme de piégeage peut varier d'un matériau à l'autre. Dans le quartz, il a été prouvé que le piégeage suivait une loi exponentielle de temps caractéristique $\tau_{ste} = 150 fs$ [74]. Ainsi,

$$W_{ste} = \frac{\rho_{cb}}{\tau_{ste}} \quad (1.24)$$

Dans le saphir, la question de la dynamique du piégeage demeure un sujet en développement (comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.3.3). Un modèle sera proposé et confronté à des mesures expérimentales pour tenter de déterminer la forme de ce terme dans le chapitre 4.

De même, le terme de recombinaison W_{rec} n'est pas bien connu. Sa forme fera également l'objet d'une étude au chapitre 4 dans le cas du saphir.

La propagation de la pompe dans le solide peut ensuite être traitée de deux manières différentes. De la manière la plus simple possible, en prenant en compte uniquement sa déplétion ou de façon plus complexe en résolvant l'équation de Schrödinger non-linéaire comme décrit dans l'excellent article d'A. Couairon *et al.* [85]. Nous utiliserons la première de ces manières dans toute la suite. L'évolution de l'éclairement de la pompe dans le matériau s'écrit alors simplement par conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -nh\nu\rho_{vb}\sigma_n I^n - n_{ste}h\nu\rho_{ste}\sigma_{ste} I^{n_{ste}} - \sigma_{heat}\rho_{cb}I \quad (1.25)$$

où ν est la fréquence du laser de pompe. Notons que le chauffage apparaît dans cette équation de conservation de l'énergie (3^{ème} terme du membre de droite) alors qu'il était absent des équations d'évolution des population 1.23.

Comme nous pouvons le constater, ce modèle fait intervenir plusieurs équations différentielles dont le nombre dépend du matériau. Ces équations sont relativement faciles à résoudre numériquement (surtout en comparaison de celles du modèle précédent). Ceci en fait un modèle simple à mettre en place et à comparer aux résultats expérimentaux. Toutefois, comme dans tout modèle phénoménologique, la difficulté réside dans le nombre de paramètres impliqués. Comme nous l'avons souligné dans les paragraphes précédents, les différentes sections efficaces comme les temps caractéristiques sont mal connus et ce, même pour les matériaux les plus étudiés. Un long travail d'optimisation est donc nécessaire pour arriver à reproduire les résultats d'expériences. Parallèlement, lorsque le nombre de paramètres laissés libres d'un modèle augmente, il devient possible de reproduire n'importe quel résultat. Il faut donc garder à l'esprit que, pour être convaincant, ce type de modèle doit reproduire beaucoup de résultats expérimentaux. Nous verrons dans les chapitres 3, 4, et 5 si ce modèle résiste de manière qualitative et quantitative à l'expérience lorsque les résultats deviennent nombreux.

1.5 Incidence sur l'indice de réfraction

Pour tester le modèle que nous avons choisi, il nous manque encore un ingrédient : une observable physique que nous pouvons mesurer lors de l'interaction entre l'impulsion laser et le matériau. Cette observable peut être indifféremment une des propriétés du matériau ou une des propriétés de l'impulsion subissant une modification lors de cette interaction. Les deux possibilités sont d'ailleurs représentées dans la littérature. A titre d'exemples, A. Schiffrin et al. ont effectué des mesures de modification de conductivité dans le quartz [86], là où M. Schultze *et al.* ont préféré utiliser une technique d'absorption XUV dans le silicium [87]. Dans le présent manuscrit nous allons mesurer le déphasage ainsi que l'absorption subis par une impulsion après son passage dans le matériau excité. Il est possible de montrer que ces deux quantités sont liées aux modifications de l'indice de réfraction du matériau lors de l'interaction (voir annexe B). Il nous faut donc un modèle de calcul de cette quantité pour comprendre les résultats expérimentaux. Voilà ce que nous allons détailler dans cette partie : le modèle de Drude.

1.5.1 Effet Kerr

Avant de procéder à la description du modèle de Drude, il reste un dernier effet à détailler : l'effet Kerr optique. Lorsque le champ électrique devient important dans un matériau, il est nécessaire d'effectuer un développement limité du vecteur polarisation pour décrire les effets non-linéaires y ayant lieu. Ainsi,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \right) \quad (1.26)$$

où $\chi^{(n)}$ est la susceptibilité diélectrique d'ordre n du milieu. Si le milieu est centrosymétrique, l'ordre 2 disparaît. Considérons un tel milieu dans lequel le champ électrique appliqué est une onde plane sinusoïdale ($E = E_0 \cos(\omega t)$) et limitons le développement limité à l'ordre 3. Enfin, bornons-nous à l'étude de la composante pulsant à ω uniquement. Il vient alors [88] :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \frac{3E_0^2}{4} E_0 \cos(\omega t) \quad (1.27)$$

Le premier terme du membre de droite de cette équation correspond alors à la partie linéaire de la réponse du matériau et le second, au changement d'indice dû à l'effet Kerr optique. L'indice optique est donné par $n^2 = 1 + \chi$. En utilisant le fait que $E_0^2 = \frac{2I}{\epsilon_0 c n_0}$, il est possible d'écrire :

$$n^2 = n_0^2 + \frac{3\chi^{(3)}}{2\epsilon_0 c n_0} I \quad (1.28)$$

où n_0 est l'indice optique du matériau au repos. Finalement, en considérant que le deuxième terme de cette équation est petit devant n_0 :

$$n \approx n_0 + n_2 I \quad (1.29)$$

où $n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4\epsilon_0 c n_0}$ est l'indice de réfraction non-linéaire du matériau. Cette quantité a été

Matériau	λ (nm)	n_2 (cm^2/W)	Référence
SiO_2	800/1064	$(3, 0/3, 1 \pm 0, 5).10^{-16}$	[90]
Al_2O_3	515/800/1030	$(4, 1/3, 1/2, 8 \pm 0, 6).10^{-16}$	[89, 91]
MgO	800	$(3, 92 \pm 0, 6).10^{-16}$	[92]

TABLEAU 1.3 – Valeurs expérimentales d'indice de réfraction non-linéaire trouvées dans la littérature.

mesurée dans les trois matériaux qui interviendront dans ce manuscrit. Les valeurs sont listées dans le tableau 1.3. La mesure de n_2 (à des longueurs d'onde différentes de celles utilisées dans le tableau 1.3) a d'ailleurs fait l'objet d'un article co-écrit par l'auteur du présent manuscrit [89].

1.5.2 Modèle de Drude-Lorentz

La théorie de Drude a été initialement formulée au début du $XX^{\text{ème}}$ siècle [93] pour modéliser la conductivité électrique des métaux. Elle repose sur des hypothèses simples que nous allons rappeler ici :

- Les électrons de conduction sont traités comme des particules classiques au sens de la théorie cinétique des gaz.
- L'équilibre thermique est atteint uniquement par le biais de collisions entre les électrons et d'une part les autres électrons, d'autre part les ions du réseau. Nous étendons cette hypothèse aux collisions électrons-phonons également.
- Aucune interaction entre électrons n'est prise en compte, c'est l'hypothèse des électrons indépendants.
- Aucune interaction entre électrons et ions n'est prise en compte, c'est l'hypothèse des électrons libres.
- Les collisions ont lieu avec un temps caractéristique τ_{coll} constant.

Nous obtenons alors une expression de l'indice optique à la fréquence ω donnée par :

$$n^2 = n_0^2 - \omega_{plasma}^2 \frac{f_{cb}}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau_{coll}}} \quad (1.30)$$

où f_{cb} est la force d'oscillateur des électrons de conduction et ω_{plasma} , la pulsation plasma du solide :

$$\omega_{plasma} = \sqrt{\frac{\rho_{cb} e^2}{\epsilon_0 m_{cb}^*}} \quad (1.31)$$

avec m_{cb}^* , la masse effective des électrons dans la bande de conduction et e la charge élémentaire de l'électron. Les collisions, peu importe leur mécanisme microscopique, agissent donc comme un terme d'amortissement constant, prenant en compte tous les processus décrits dans la section 1.3.1. Ce terme d'amortissement est caractérisé par

un temps de collision effectif constant τ_{coll} . Ceci constitue une des hypothèses les plus restrictives du modèle de Drude.

Nous pouvons constater que dans ce modèle, plusieurs populations présentes dans le modèle de Rethfeld ont été oubliées. En effet, les électrons de valence comme les STE n'apparaissent pas dans l'équation 1.30. Les contributions de ces différentes populations sont prises en compte via le modèle de l'électron élastiquement lié (ou modèle de Lorentz). Nous obtenons ainsi l'équation que nous utiliserons dans toute la suite de ce manuscrit pour l'indice optique :

$$n^2 = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{f_{vb}}{m_{vb}^*} \frac{\rho_{vb}}{\omega_{vb}^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau_{vb}}} - \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{f_{cb}}{m_{cb}^*} \frac{\rho_{cb}}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau_{coll}}} + \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{f_{ste}}{m_{ste}^*} \frac{\rho_{ste}}{\omega_{ste}^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau_{ste}}} + n_2 I \quad (1.32)$$

où nous avons ajouté la contribution de l'effet Kerr optique. La densité d'une population i est représentée par un terme en ρ_i . Ces densités sont toutes variables. f_i et m_i^* sont dans cette équation la force d'oscillateur et la masse effective des électrons de la population i . Pour chaque population, seul le rapport de ces deux paramètres apparaît dans l'équation, ce qui les rend indiscernables. Les termes ω_{vb} et ω_{ste} représentent la différence d'énergie entre les électrons de la population concernée et le niveau d'excitation immédiatement supérieur. Ainsi, par exemple $\hbar\omega_{vb} = \tilde{E}_g$. Dans le cas du quartz, il a été mesuré que $\hbar\omega_{vb} = 5,2eV$ [94, 95]. τ_{ste} est le temps caractéristique de relaxation des électrons de conduction en excitons auto-piégés. Enfin, τ_{vb} agit comme un termes d'amortissement pour les électrons de valence.

Lorsque le solide est au repos, la relation précédente devient :

$$n_0^2 = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{f_{vb}}{m_{vb}^*} \frac{\rho_{vb,i}}{\omega_{vb}^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau_{vb}}} \quad (1.33)$$

L'indice optique des différents matériaux utilisés durant le travail de thèse étant très bien connus, il suit que tous les paramètres apparaissant dans sont fixés. Ici, $\rho_{vb,i}$ est la densité d'électrons de valence dans le solide au repos. Remarquons que le terme imaginaire au dénominateur représente l'absorption linéaire du solide au repos. Tous les matériaux utilisés étant transparents, ce terme pourrait en réalité être négligé.

Il est désormais possible de tracer l'évolution des parties réelle et imaginaire de l'indice optique en fonction des densités d'électrons de conduction et de STE dans le solide. C'est ce qui est représenté dans le cas de SiO_2 en figure 1.12. Nous constatons que de manière générale, l'augmentation de la densité d'excitons auto-piégés fait accroître la partie réelle de l'indice alors que celle de la densité d'électrons de conduction la fait chuter. Il existe toutefois une zone échappant à cette tendance : lorsque la densité d'électrons de conduction devient supérieure à environ 20% de la densité initiale d'électrons de valence. $\Re(n)$ augmente alors avec ρ_{cb} . La partie imaginaire quant à elle, est assez insensible à la densité de STE mais augmente de manière purement monotone avec la densité d'électrons de conduction. On peut d'ailleurs montrer qu'à faible densité, il y a proportionnalité entre les deux quantités (cf annexe B).

De manière évidente, cette variation de l'indice aura un impact sur les coefficients de transmission et de réflexion du matériau. En effet, à l'interface entre deux milieux

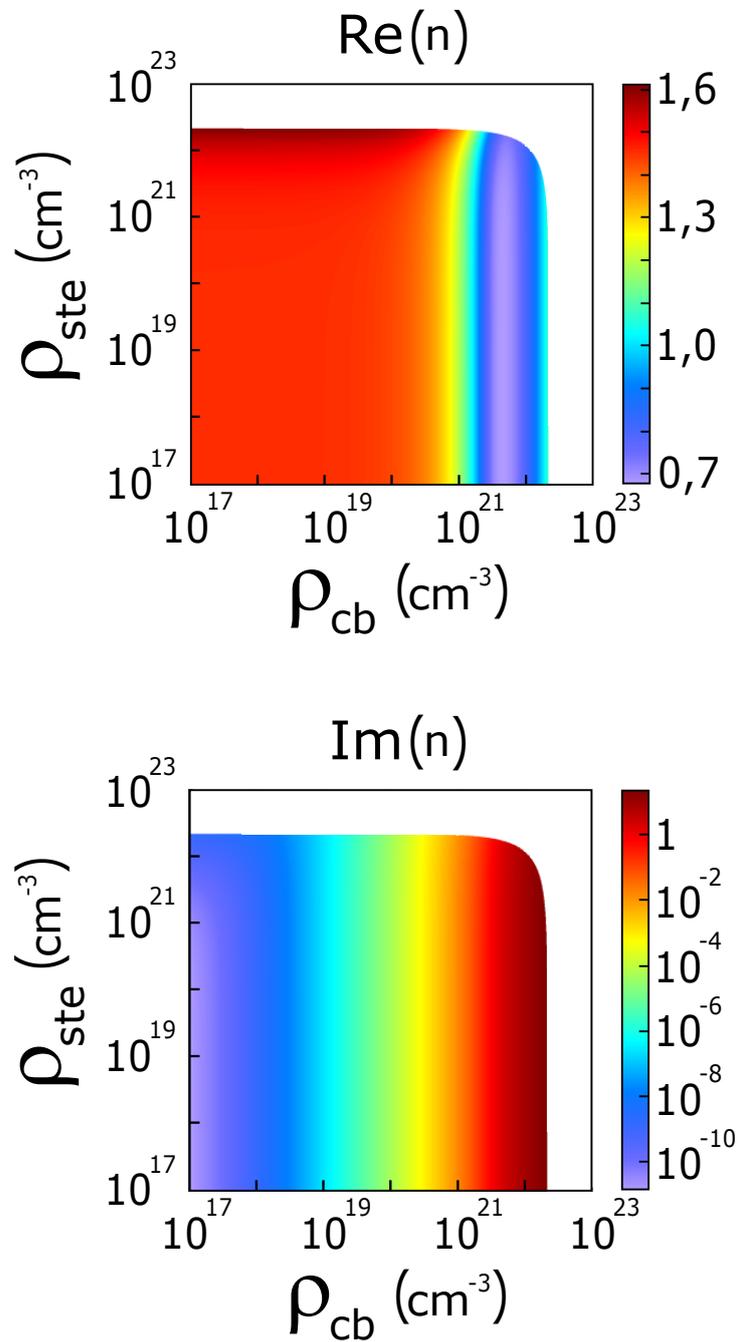


FIGURE 1.12 – Parties réelle et imaginaire de l'indice optique en fonction de la densité d'électrons de conduction ρ_{cb} et de la densité de STE ρ_{ste} dans le cas du quartz à une longueur d'onde de 800nm. Les valeurs des paramètres utilisés sont répertoriées dans le tableau 1.4.

a et b et en incidence normale, d'après les formules de Fresnel :

$$\left\{ \begin{array}{l} r = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \\ t = \frac{2n_a}{n_a + n_b} \end{array} \right. \quad (1.34)$$

Ces quantités sont complexes car ici $n_a \approx 1$ est l'indice de l'air et n_b l'indice complexe du matériau. Nous nous intéressons plus particulièrement à la deuxième de ces quantités car toutes les mesures présentées dans la suite du manuscrit sont effectuées en transmission. Il faut donc tenir compte de deux effets à l'interface air-diélectrique : la perte d'énergie de l'impulsion donnée par le facteur de transmission en énergie T et le déphasage $\Delta\phi_t$ induit par le passage du premier milieu au second. Ces deux quantités sont représentées comme précédemment, en fonction des densités ρ_{cb} et ρ_{ste} en figure 1.13. Leurs expressions sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} T = tt^* \Re(n_b) \\ \Delta\phi_t = \arg(t) \end{array} \right. \quad (1.35)$$

Nous voyons qu'à forte densité de conduction, le matériau commence à devenir très réfléchissant. Ce phénomène bien connu est souvent qualifié de "métallisation" du diélectrique. Ces deux quantités seront prises en compte dans toute la suite du manuscrit lorsque des résultats expérimentaux seront modélisés.

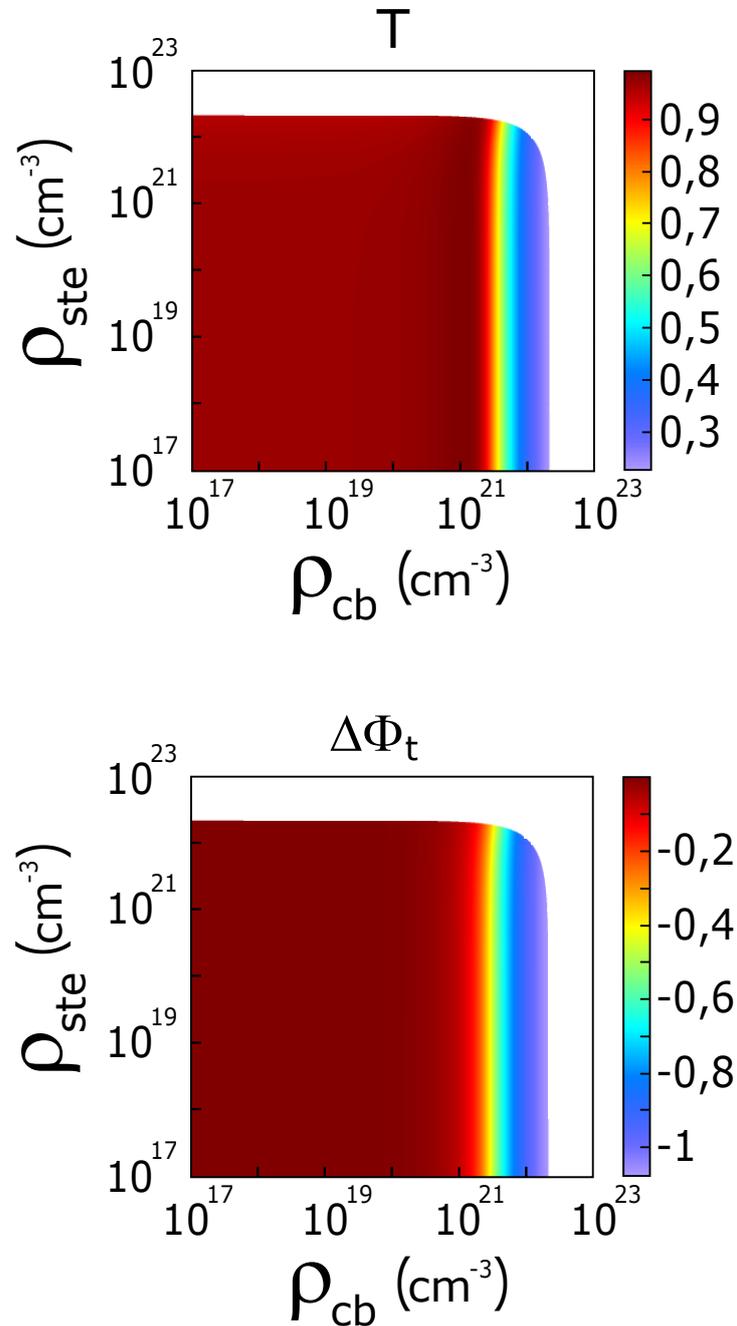


FIGURE 1.13 – Facteur de transmission en énergie T et déphasage induit par le facteur de transmission en amplitude en fonction de la densité d'électrons de conduction ρ_{cb} et de la densité de STE ρ_{ste} dans le cas du quartz à une longueur d'onde de 800nm. Les valeurs des paramètres utilisés sont répertoriées dans le tableau 1.4.

$\rho_{vb,i} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	2, 2.10 ²²
m_{vb}^*/m_e	1
m_{cb}^*/m_e	0, 64
m_{ste}^*/m_e	1
f_{vb}	2, 88
f_{cb}	1
f_{ste}	1, 30
$\tau_{coll} \text{ (fs)}$	0, 75
$\tau_{ste} \text{ (fs)}$	150
$\tau_{vb} \text{ (fs)}$	820
$\hbar\omega_{ste} \text{ (eV)}$	5, 2

TABLEAU 1.4 – Valeurs des paramètres du matériau utilisées pour produire les figures 1.12 et 1.13.

1.6 Endommagement et ablation

Nous venons de voir que les propriétés macroscopiques, comme l'indice optique du matériau, peuvent être altérées par le passage d'une impulsion intense en son sein. Nous avons pour l'instant postulé (sans vraiment le dire) que cette altération était temporaire puisque lorsque des états de défauts ont été mentionnés, ce n'était que comme des états transitoires attendant une relaxation future. Toutefois, si l'exposition énergétique est suffisante, l'altération des propriétés du matériau peut devenir permanente. C'est ainsi que nous définirons l'endommagement induit par laser : la modification permanente d'au moins une propriété macroscopique du matériau suite au passage d'une impulsion intense dans celui-ci. De manière non exhaustive, il peut s'agir d'une modification de volume, d'indice, de conductivité ou encore de morphologie à la surface de l'échantillon. Si l'exposition est encore plus importante, de la matière provenant du solide peut en être éjectée. Nous parlerons alors d'ablation du matériau. Ceci définit trois régimes possibles d'exposition énergétique [96].

Les causes sous-jacentes à l'endommagement ou à l'ablation du matériau constituent toujours une question ouverte. Ceci est en réalité une conséquence de la méconnaissance des processus élémentaires dont nous avons parlé durant tout ce chapitre, et en particulier, de leur importance relative lors de l'irradiation d'un solide diélectrique par une impulsion laser ultra-brève. A minima, sans savoir exactement quel mécanisme est dominant lors d'un tel évènement, peut-être est-il possible de définir un critère physique permettant d'expliquer les seuils d'endommagement ou d'ablation observés. Mais

là encore, plusieurs interprétations se font face. Deux en particulier ont émergé depuis les débuts de l'étude de ce domaine. Le premier critère consiste à dire que l'endommagement intervient une fois qu'une certaine densité d'excitation critique ρ_{crit} est atteinte. Ceci peut s'interpréter en terme de répulsion électrostatique : une densité d'excitation trop importante peut fragiliser les liaisons du solide et donner lieu à une explosion Coulombienne [97, 98]. L'alternative est un critère énergétique. Il s'agit de considérer que si de la matière a été enlevée au solide, c'est qu'il y a eu transition de phase. Ainsi, la température du réseau a dû s'élever jusqu'à atteindre la température de fusion du matériau [67]. Des arguments en faveur des deux critères sont présents dans la littérature. Par exemple, de la matière fondue est souvent observée en périphérie de cratères formés par laser lors de leur examen au microscope. Si le critère de densité critique a récemment été sévèrement attaqué [16], de nombreux articles l'utilisent encore. Cette question demeure donc ouverte [35, 99]. Une discussion concernant le critère d'ablation sera menée dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

*CHAPITRE 1. DESCRIPTION THÉORIQUE DE L'INTERACTION
ENTRE IMPULSIONS LASERS ULTRA-BRÈVES ET DIÉLECTRIQUES*

Chapitre 2

Expériences pompe-sonde d'interférométrie fréquentielle résolue en temps

2.1 Introduction

De manière générale, l'interférométrie est le phénomène résultant de la superposition de deux, ou plusieurs ondes cohérentes entre elles. Dans le cas de deux ondes électromagnétiques auxquelles on peut associer deux champs électriques $\vec{E}_1(\vec{r}, t)$ et $\vec{E}_2(\vec{r}, t)$, l'intensité résultante s'écrit :

$$\begin{aligned} I(\vec{r}, t) &= \left\langle \left| \vec{E}_1(\vec{r}, t) + \vec{E}_2(\vec{r}, t) \right|^2 \right\rangle_{\tau} \\ I(\vec{r}, t) &= \left\langle \left| \vec{E}_1(\vec{r}, t) \right|^2 \right\rangle_{\tau} + \left\langle \left| \vec{E}_2(\vec{r}, t) \right|^2 \right\rangle_{\tau} + \left\langle 2\Re \left(\vec{E}_1(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}_2^*(\vec{r}, t) \right) \right\rangle_{\tau} \\ I(\vec{r}, t) &= I_1(\vec{r}, t) + I_2(\vec{r}, t) + \left\langle 2\Re \left(\vec{E}_1(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}_2^*(\vec{r}, t) \right) \right\rangle_{\tau} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Où $\langle \rangle_{\tau}$ désigne une moyenne sur une durée τ qui est généralement le temps d'intégration du détecteur, qu'il s'agisse d'un œil humain ou d'une caméra. Le dernier terme de l'équation 2.1 est appelé le terme d'interférence. On peut ainsi donner une définition du phénomène d'interférence électromagnétique comme la différence entre l'intensité issue de la superposition de deux ondes et la somme des intensités de ces deux ondes. Autrement dit, il y a interférence lorsque le troisième terme de l'équation 2.1 est non-nul. L'interférométrie est une technique très utilisée en optique car elle permet de mesurer énormément de propriétés physiques comme la longueur d'onde moyenne et la largeur spectrale d'un rayonnement ou encore l'indice de réfraction n d'un matériau. Ces mesures sont très souvent faites avec une précision redoutable comme en témoigne la récente détection d'ondes gravitationnelles [100] pour ne citer qu'elle.

En prenant deux ondes monochromatiques telles que $\vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_{0i}(\vec{r}, t)e^{i(\omega_i t - \varphi_i(\vec{r}))}\vec{u}_i$, où

$$\varphi_i(\vec{r}, t) = \frac{\omega_i}{c} \int_{S_i}^{\rightarrow M} n(\vec{r}, t) d\vec{r} + \varphi_{i0} \quad (2.2)$$

où S_i est la source du rayonnement, M le point de mesure de l'intensité, \mathcal{L}_i le chemin géométrique suivi par l'onde et φ_{i0} est la phase à l'émission en S_i

$$I(\vec{r}, t) = I_1(\vec{r}, t) + I_2(\vec{r}, t) + \left\langle 2\Re \left(E_{01}(\vec{r}, t) e^{i(\omega_1 t - \varphi_1(\vec{r}, t))} \vec{u}_1 \cdot E_{02}(\vec{r}, t) e^{-i(\omega_2 t - \varphi_2(\vec{r}, t))} \vec{u}_2 \right) \right\rangle_{\tau}$$

$$I(\vec{r}, t) = I_1(\vec{r}, t) + I_2(\vec{r}, t) + 2 \left\langle E_{01}(\vec{r}, t) E_{02}(\vec{r}, t) \Re \left(e^{i((\omega_1 - \omega_2)t - (\varphi_1(\vec{r}, t) - \varphi_2(\vec{r}, t)))} \right) \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 \right\rangle_{\tau}$$

$$I(\vec{r}, t) = I_1(\vec{r}, t) + I_2(\vec{r}, t) + 2 \left\langle E_{01}(\vec{r}, t) E_{02}(\vec{r}, t) \cos(\Delta\omega t - \Delta\varphi(\vec{r}, t)) \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 \right\rangle_{\tau} \quad (2.3)$$

En prenant pour simplifier deux ondes de mêmes pulsations ($\Delta\omega = 0$) et de polarisations rectilignes et parallèles entre elles ($\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 = 1$) :

$$I(\vec{r}, t) = I_1(\vec{r}, t) + I_2(\vec{r}, t) + 2 \left\langle E_{01}(\vec{r}, t) E_{02}(\vec{r}, t) \cos(\Delta\varphi(\vec{r}, t)) \right\rangle_{\tau} \quad (2.4)$$

Les variations d'indice que nous cherchons sont observables via la mesure du déphasage. Pour les faire apparaître, il suffit d'injecter l'équation 2.2 dans cette dernière équation, on obtient alors :

$$I(\vec{r}, t) = I_1(\vec{r}, t) + I_2(\vec{r}, t) + 2 \left\langle E_{01}(\vec{r}, t) E_{02}(\vec{r}, t) \cos \left(\frac{\omega}{c} \left(\int_{\mathcal{L}_1} n(\vec{r}, t) d\vec{r} - \int_{\mathcal{L}_2} n(\vec{r}, t) d\vec{r} \right) + \Delta\varphi_0 \right) \right\rangle_{\tau} \quad (2.5)$$

Nous allons voir quelle est la technique interférométrique la plus appropriée pour effectuer cette tâche.

2.2 Démarche expérimentale

2.2.1 Nécessité d'une impulsion sonde

Comme nous l'avons vu, le passage d'une impulsion intense (que nous appellerons impulsion pompe) dans un matériau diélectrique provoque des modifications de son indice de réfraction. C'est la dynamique temporelle de ces modifications d'indice que nous cherchons à mesurer via une technique interférométrique. Il est donc nécessaire de faire apparaître dans le montage expérimental une deuxième onde, dite de référence. Nous pourrions donc faire interférer cette onde de référence avec l'impulsion pompe. Toutefois, il apparaît immédiatement que nous ne pourrions pas sonder de cette manière les modifications d'indice pouvant avoir lieu après le passage de la pompe. C'est le cas par exemple lorsque des mécanismes de relaxation interviennent dans le solide. Il nous faut donc ajouter une troisième onde que nous appellerons sonde. Le faisceau sonde devra passer par la zone du solide excitée par la pompe et son intensité devra être suffisamment faible pour ne pas exciter elle-même le solide. Du point de vue du domaine temporel, la sonde devra pouvoir traverser cette zone avant, pendant et après le passage de la pompe. Quant au faisceau de référence, il doit être issu du faisceau

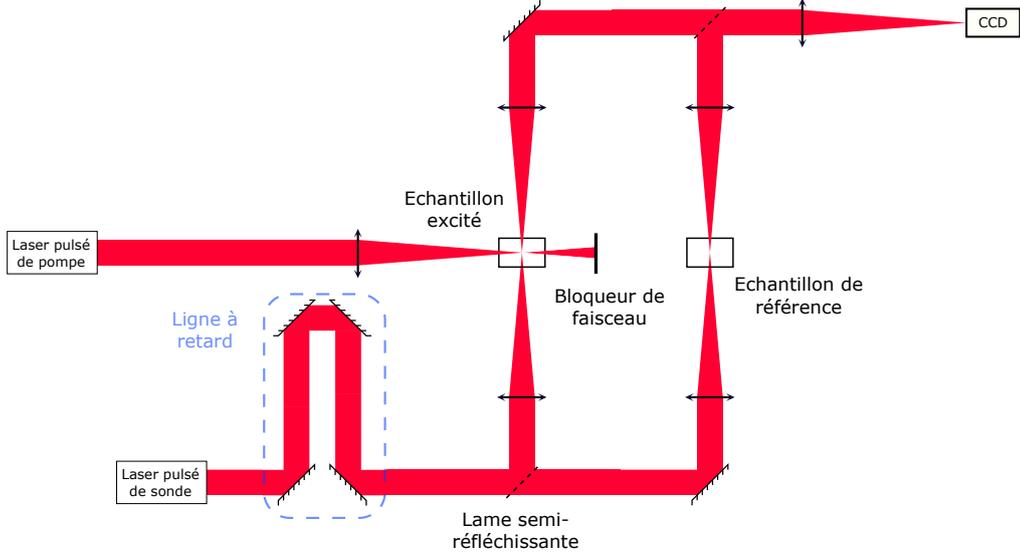


FIGURE 2.1 – Exemple de montage pompe-sonde pour l'étude de modification d'indice de réfraction par irradiation laser.

sonde pour conserver la cohérence nécessaire au phénomène d'interférences mais ne doit pas traverser le volume de solide excité par la pompe. On obtient alors :

$$I(\vec{r}, t) = I_s(\vec{r}, t) + I_r(\vec{r}, t) + 2 \left\langle E_{0,s}(\vec{r}, t) E_{0,r}(\vec{r}, t) \cos \left(\frac{\omega}{c} \left(\int_{\mathcal{L}_s \rightarrow M} n(\vec{r}, t) d\vec{r} - \int_{\mathcal{L}_r \rightarrow M} n(\vec{r}) d\vec{r} \right) + \Delta\varphi_0 \right) \right\rangle_{\tau} \quad (2.6)$$

Une solution triviale pour satisfaire cette condition serait d'utiliser un laser continu pour la sonde (et donc pour la référence). L'équation précédente peut alors être simplifiée en :

$$I(\vec{r}, t) = I_s(\vec{r}) + I_r(\vec{r}) + 2E_{0,s}(\vec{r})E_{0,r}(\vec{r}) \left\langle \cos \left(\frac{\omega}{c} \left(\int_{\mathcal{L}_s \rightarrow M} n(\vec{r}, t) d\vec{r} - \int_{\mathcal{L}_r \rightarrow M} n(\vec{r}) d\vec{r} \right) + \Delta\varphi_0 \right) \right\rangle_{\tau}$$

$$I(\vec{r}, t) = I_s(\vec{r}) + I_r(\vec{r}) + 2E_{0,s}(\vec{r})E_{0,r}(\vec{r}) \left\langle \cos \left(\frac{\omega}{c} \int_{\mathcal{L}_s \rightarrow M} n(\vec{r}, t) d\vec{r} + \Delta\phi(\vec{r}) \right) \right\rangle_{\tau} \quad (2.7)$$

où $\Delta\phi(\vec{r}) = \Delta\varphi_0 - \frac{\omega}{c} \int_{\mathcal{L}_r \rightarrow M} n(\vec{r}) d\vec{r}$. Ici, un problème essentiel se pose. Les durées caractéristiques des phénomènes que nous voulons observer sont de l'ordre de $100fs$. Or la résolution temporelle est donnée par le temps τ d'intégration du détecteur comme nous pouvons le voir dans l'équation 2.7. De nos jours, les caméras enregistrant des images en continue peuvent atteindre des temps d'intégration de l'ordre de la centaine de nanosecondes [101]. Cela reste six ordres de grandeur au-dessus de la résolution

temporelle que nous voulons atteindre. Il apparaît donc nécessaire d'utiliser des impulsions aussi courtes que possible pour la sonde comme pour la référence. C'est alors la durée de ces impulsions qui donnera la résolution temporelle de l'expérience. Pour contrôler l'instant auquel la sonde arrive par rapport à la pompe, il suffit alors d'ajouter une ligne à retard dans le montage expérimental. C'est le principe d'une expérience pompe-sonde que nous allons mettre en œuvre. Un exemple d'un tel montage expérimental est représenté sur le schéma 2.1 : une impulsion pompe très intense excite le solide et une impulsion sonde vient enregistrer les modifications de ce solide via sa phase. Cette impulsion sonde interfère avec une impulsion de référence de manière à mesurer la phase de l'impulsion sonde et accéder aux modifications d'indice du solide.

Notons tout de même que des progrès impressionnants ont été accomplis au cours de ces dernières années avec des caméras utilisant des impulsions courtes (burst caméras) et que des résolutions temporelles comme celles que nous voulons atteindre sont envisageables [102]. Toutefois, ce type de caméras est encore à l'état de développement et est relativement difficile à mettre en place sur un montage expérimental.

Une fois le choix d'un montage pompe-sonde effectué, il nous reste à déterminer la manière dont nous allons suivre le déplacement des franges d'interférences pour suivre les variations d'indice du matériau. Trois options s'offrent à nous : suivre un déplacement spatial, temporel ou fréquentiel.

2.2.2 Interférométrie spatiale

Le cas le plus simple d'interféromètre pour suivre un déplacement spatial des franges est le montage des fentes d'Young. En plaçant l'échantillon à étudier devant l'une des deux fentes, nous obtenons une figure d'interférences de référence. Lorsque l'échantillon est irradié par une pompe, son indice change et la figure d'interférences se déplace.

Mesurer le déplacement des franges revient donc à mesurer le changement d'indice subi par le matériau lors de l'irradiation. Cette technique a notamment été utilisée avec succès pour caractériser les non-linéarités présentes dans des guides d'ondes [103, 104]. Toutefois, de façon à obtenir une résolution suffisante, il faudrait arriver à mesurer un déplacement des franges de l'ordre du millième de frange, soit un déphasage de l'ordre du *mrad*. Or deux effets limitent cette précision : d'une part, la différence de chemins optiques doit être suffisamment importante pour obtenir un nombre de franges satisfaisant mais doit également être inférieure à la longueur de cohérence de la sonde. Ainsi, notons qu'un tel montage ne permet pas l'utilisation d'une sonde hautement polychromatique (continuum). Une étude en longueur d'onde serait ainsi rendue très longue. D'autre part, les vibrations que subit le montage expérimental produisent des oscillations dans la figure d'interférences qui limitent la résolution atteignable.

2.2.3 Interférométrie temporelle

Une autre voie possible est de suivre un déplacement temporel des franges. L'idée est ici de décaler ces deux impulsions non pas spatialement mais temporellement. Ceci est possible par exemple, en utilisant un interféromètre de Mach-Zehnder avec une

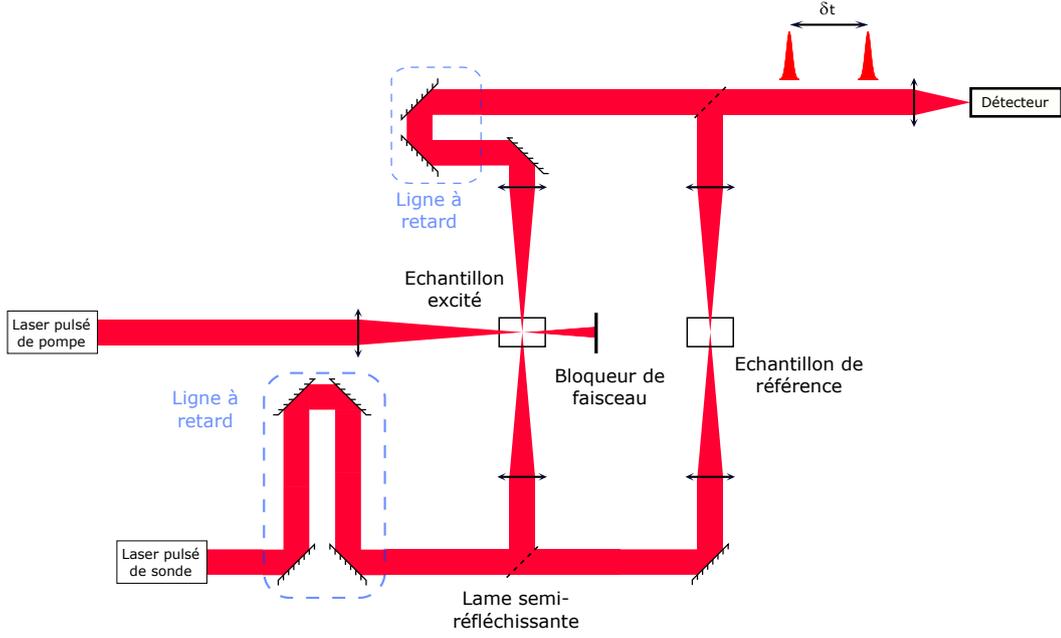


FIGURE 2.2 – Exemple de montage d'interférométrie temporelle. La ligne à retard présente dans l'un des bras permet de faire varier le décalage temporel δt entre l'impulsion sonde et l'impulsion de référence.

ligne à retard dans l'un des bras comme représenté sur la figure 2.2. Une autre solution possible est d'utiliser un interféromètre de Michelson en configuration parallèle dont on translate l'un des miroirs. Ici, l'intensité résultante est donnée par :

$$I(t, \delta t) = |E_r(t) + E_s(t, \delta t)|^2 \quad (2.8)$$

où,

$$\begin{cases} E_r(t) = E(t)e^{i\omega_0 t} \\ E_s(t, \delta t) = \sqrt{T}E(t - \delta t)e^{i\omega_0(t - \delta t) + \Delta\varphi} \end{cases} \quad (2.9)$$

Soit,

$$I(t, \delta t) = \left| E(t) + \sqrt{T}E(t - \delta t)e^{i\Delta\varphi} \right|^2 \quad (2.10)$$

En utilisant une impulsion gaussienne telle que :

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{2\tau^2}} \quad (2.11)$$

Nous obtenons :

$$I(t, \delta t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \left| 1 + \sqrt{T} e^{\frac{2t \cdot \delta t - \delta t^2}{2\tau^2}} e^{i(\omega_0 \delta t + \Delta\varphi)} \right|^2 \quad (2.12)$$

avec $I_0(t) = |E_0(t)|^2 = I_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}$. Ainsi,

$$I(t, \delta t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \left(\left(1 + \sqrt{T} e^{\frac{2t \cdot \delta t - \delta t^2}{2\tau^2}} \cos(\omega_0 \delta t + \Delta\varphi) \right)^2 + T e^{\frac{2t \cdot \delta t - \delta t^2}{\tau^2}} \sin^2(\omega_0 \delta t + \Delta\varphi) \right) \quad (2.13)$$

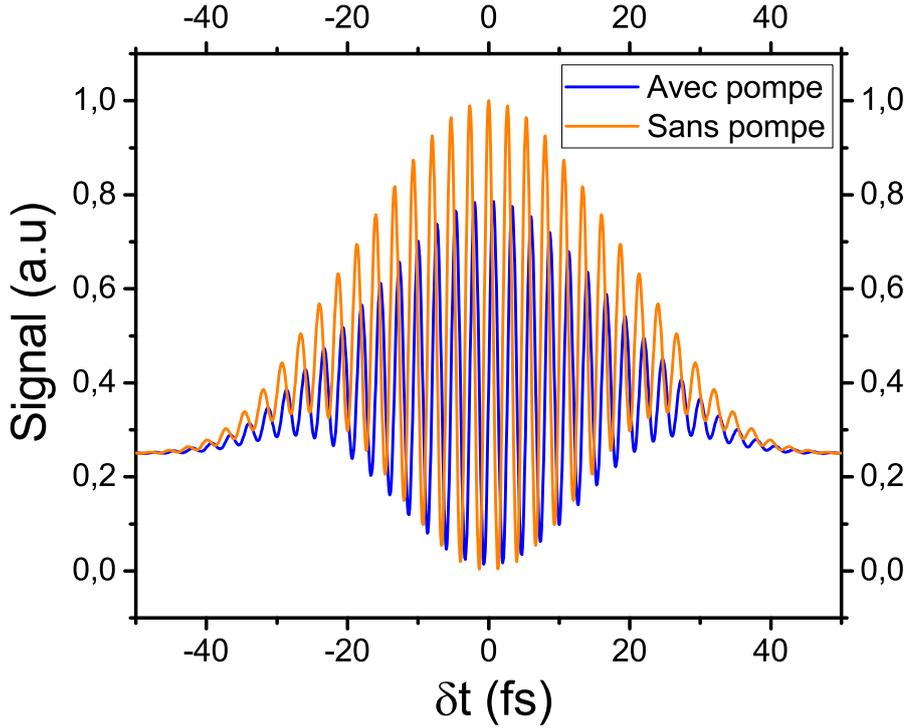


FIGURE 2.3 – Simulation du signal mesuré par le détecteur en fin de montage pour des impulsions de 10 fs à 800 nm . Les paramètres d'obtention de cette courbe sont $T = 0,6, \Delta\varphi = \pi/2$.

$$I(t, \delta t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \left(1 + 2\sqrt{T} e^{\frac{2t \cdot \delta t - \delta t^2}{2\tau^2}} \cos(\omega_0 \delta t + \Delta\varphi) + T e^{\frac{2t \cdot \delta t - \delta t^2}{\tau^2}} \right) \quad (2.14)$$

Le signal mesuré par un détecteur à la sortie de l'interféromètre sera alors proportionnel à l'intégrale sur le temps de l'intensité obtenue dans l'équation 2.14 :

$$S(\delta t) \propto \int I(t, \delta t) dt \quad (2.15)$$

Un exemple de signal obtenu par cette méthode est représenté figure 2.3. La figure obtenue présente plusieurs caractéristiques : la période τ_{osc} d'oscillation est définie par la longueur d'onde utilisée ($\tau_{osc} = \lambda/c$). La largeur de l'enveloppe des oscillations est définie par la durée des impulsions utilisées. Lorsque la pompe est active (i.e. lorsqu'un changement d'indice complexe s'opère dans l'échantillon résultant en un facteur de transmission et un déphasage globaux T et $\Delta\varphi$), la figure d'interférences est modifiée. Elle se décale (c'est l'effet du déphasage) et le contraste des franges diminue (c'est l'effet du facteur de transmission). Un premier problème apparaît à la vue de cette figure : la résolution temporelle du montage expérimental doit être excellente (de l'ordre de quelques dixièmes de femtoseconde si on utilise un laser à 800 nm). Pour obtenir cette résolution temporelle, il faudrait pouvoir contrôler le déplacement du miroir mobile à une fraction de longueur d'onde près, ce qui est difficile à atteindre expérimentalement tout en gardant une amplitude de déplacement relativement grande. Il existe un second problème lié à cette méthode : il est nécessaire de prendre beaucoup de points de

mesures pour arriver à remonter au déphasage ainsi qu'au facteur de transmission correspondants à une situation expérimentale donnée (i.e. une impulsion pompe donnée ainsi qu'un retard pompe-sonde donné). Ainsi, mesurer toute la dynamique temporelle de l'excitation d'un solide par irradiation d'une impulsion donnée pourrait s'avérer très long.

2.2.4 Interférométrie fréquentielle

Nous allons désormais nous attacher à décrire la technique expérimentale effectivement implémentée durant cette thèse de doctorat, il s'agit de l'interférométrie fréquentielle résolue en temps, technique qui permet de s'affranchir des problèmes précédemment évoqués. Il s'agit donc ici de suivre un déplacement des franges dans l'espace fréquentiel. Cette technique a été employée pour la première fois au début des années 90 [105, 106] avec des impulsions courtes dans le cadre de l'étude d'un plasma induit par irradiation laser. Voyons donc quelle est la forme du signal obtenu dans cet espace. La densité spectrale de puissance est donnée par :

$$S(\omega, \delta t) \propto |\mathcal{F} [E_r(t) + E_s(t, \delta t)]|^2 \quad (2.16)$$

où \mathcal{F} désigne l'opérateur de Transformée de Fourier. Les expressions de $\tilde{E}_r(\omega)$ et $\tilde{E}_s(\omega)$, Transformées de Fourier respectives des champs $E_r(t)$ et $E_s(t, \delta t)$ sont données par :

$$\begin{cases} \tilde{E}_r(\omega) = \tilde{E}(\omega - \omega_0) = \tau E_0 e^{-\frac{\tau^2(\omega - \omega_0)^2}{2}} \\ \tilde{E}_s(\omega) = \sqrt{T} e^{i\Delta\varphi} \tilde{E}(\omega - \omega_0) e^{-i\omega\delta t} = \sqrt{T} \tau E_0 e^{-\frac{\tau^2(\omega - \omega_0)^2}{2}} e^{i(\Delta\varphi - \omega\delta t)} \end{cases} \quad (2.17)$$

Ainsi,

$$\tilde{S}(\omega, \delta t) \propto \tau^2 I_0 e^{-\tau^2(\omega - \omega_0)^2} |1 + \sqrt{T} e^{i(\Delta\varphi - \omega\delta t)}|^2 \quad (2.18)$$

Dans toute la suite, nous prendrons $\delta t = cte$, par souci de simplification nous omettrons donc de le mentionner comme facteur de dépendance. Nous obtenons donc finalement :

$$\tilde{S}(\omega) \propto \tau^2 I_0 e^{-\tau^2(\omega - \omega_0)^2} (1 + T + 2\sqrt{T} \cos(\omega\delta t - \Delta\varphi)) \quad (2.19)$$

Notons que si la pompe n'est pas active ($T = 1$ et $\Delta\varphi = 0$), cette équation se réduit à :

$$\tilde{S}(\omega) \propto \tau^2 I_0 e^{-\tau^2(\omega - \omega_0)^2} 2(1 + \cos(\omega\delta t)) \quad (2.20)$$

De manière analogue au cas de l'interférométrie temporelle, un exemple de signal obtenu est simulé et tracé en figure 2.4. Ici, l'enveloppe du signal est gaussienne, comme pour les impulsions de départ. Toutefois, l'enveloppe du signal est d'autant plus large que l'impulsion sonde est courte. La période des modulations de cette enveloppe est définie par le décalage temporel δt imposé entre la sonde et la référence. Voilà pourquoi celui-ci doit rester constant. Lorsque la pompe est active, la sonde subit une fois encore un déphasage $\Delta\varphi$ qui déplace les franges et un facteur de transmission T qui en diminue le contraste. Remarquons que la valeur de δt imposée doit être grande devant la durée des impulsions utilisées pour obtenir plusieurs franges. D'autre part, cette valeur doit être suffisamment petite pour que le détecteur (ici, un spectromètre) puisse résoudre

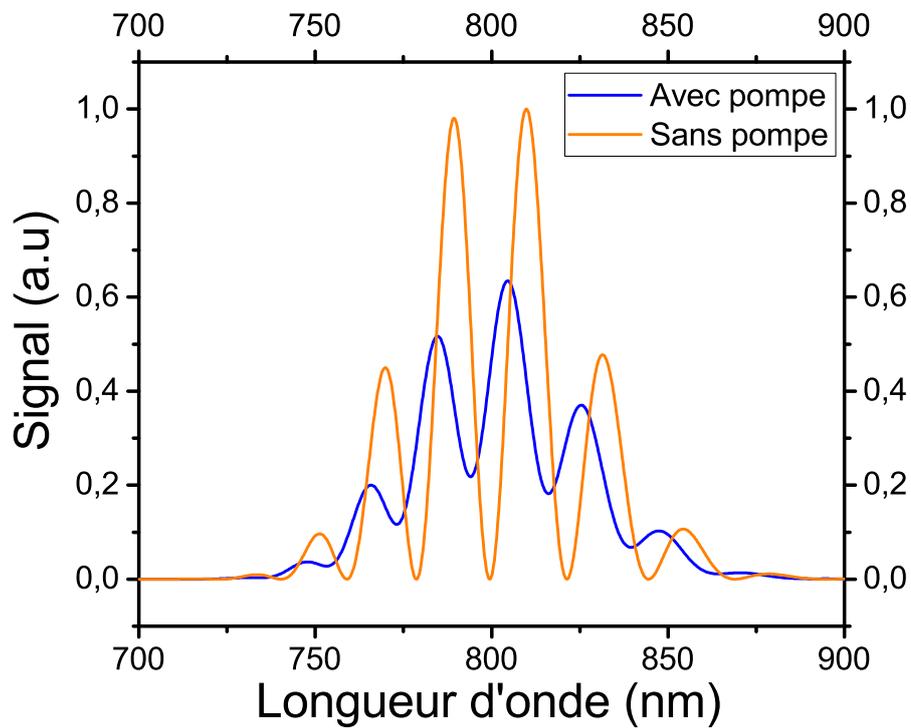


FIGURE 2.4 – Simulation du signal mesuré par le détecteur en fin de montage pour des impulsions de $\tau = 10fs$ à $\lambda_0 = 800nm$ décalées de $\delta t = 100fs$. Les paramètres d'obtention de cette courbe sont $T = 0,6$, $\Delta\varphi = \pi/2$.

les franges d'interférences et mesurer un déphasage lorsque la pompe est active.

Ce type de méthode résout les problèmes précédemment évoqués. En effet, la figure 2.4 présente le signal obtenu par le détecteur en un seul tir. L'acquisition de données comme leur traitement peuvent donc être très rapides. Enfin, l'espacement des franges est réglable via l'imposition du retard entre l'impulsion sonde et l'impulsion de référence, il n'y a donc pas de problème lié à la résolution fréquentielle atteignable en pratique. C'est ce principe de mesure qui a été adopté pour réaliser la plupart des expériences présentées dans ce manuscrit.

2.2.5 Extraction des observables physiques d'intérêt

Nous l'avons dit, nous voulons mesurer les modifications de l'indice de réfraction du matériau sous irradiation par une impulsion pompe. Nous voulons donc extraire le déphasage et le facteur de transmission subis par la sonde. Pour ce faire, nous pouvons appliquer une Transformée de Fourier inverse sur le signal obtenu via le spectromètre.

$$S(t) = \mathcal{F}^{-1}(\tilde{S}(\omega)) \quad (2.21)$$

En utilisant l'équation 2.19 introduisant la quantité $\tilde{S}_0(\omega) = \tau^2 I_0 e^{-\tau^2(\omega-\omega_0)^2}$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} S(t) &= (1+T) \mathcal{F}^{-1}(\tilde{S}_0(\omega)) + 2\sqrt{T} \left[\mathcal{F}^{-1}(\tilde{S}_0(\omega)) * \mathcal{F}^{-1}(\cos(\omega\delta t - \Delta\varphi)) \right] \\ &= (1+T) S_0(t) + \sqrt{T} \left(S_0(t) * \mathcal{F}^{-1} \left(e^{i(\omega\delta t - \Delta\varphi)} + e^{i(-\omega\delta t + \Delta\varphi)} \right) \right) \\ &= (1+T) S_0(t) + \sqrt{T} \left(S_0(t - \delta t) e^{i\Delta\varphi} + S_0(t + \delta t) e^{-i\Delta\varphi} \right) \end{aligned}$$

avec,

$$S_0(t) = \mathcal{F}^{-1}(\tilde{S}_0(\omega)) \quad (2.22)$$

Soit,

$$S_0(t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} e^{i\omega_0 t} \quad (2.23)$$

Nous obtenons ainsi,

$$S(t) = I_0 \left[(1+T) + e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} e^{i\omega_0 t} + \sqrt{T} \left(e^{-\frac{(t-\delta t)^2}{\tau^2}} e^{i\omega_0(t-\delta t)} e^{i\Delta\varphi} + e^{-\frac{(t+\delta t)^2}{\tau^2}} e^{i\omega_0(t+\delta t)} e^{-i\Delta\varphi} \right) \right] \quad (2.24)$$

La partie réelle de cette équation est représentée en figure 2.5 pour les mêmes paramètres de simulation que ceux utilisés précédemment. L'enveloppe de $S(t)$ présente trois pics mais seuls les pics satellites contiennent l'information nécessaire pour remonter à $\Delta\varphi$. A $t = \delta t$, $S(t)$ devient :

$$S(\delta t) = I_0 \left[(1+T) e^{-\frac{\delta t^2}{\tau^2}} e^{i\omega_0 \delta t} + \sqrt{T} \left(e^{i\Delta\varphi} + e^{-\frac{(2\delta t)^2}{\tau^2}} e^{i\omega_0(2\delta t)} e^{-i\Delta\varphi} \right) \right] \quad (2.25)$$

Pour obtenir le facteur de Transmission en énergie T , il suffit de diviser l'équation 2.20 par l'équation 2.19. Remarquons qu'ici, en prenant $\delta t \gg \tau$, les contributions du pic central et du pic satellite aux temps négatifs deviennent négligeables devant la

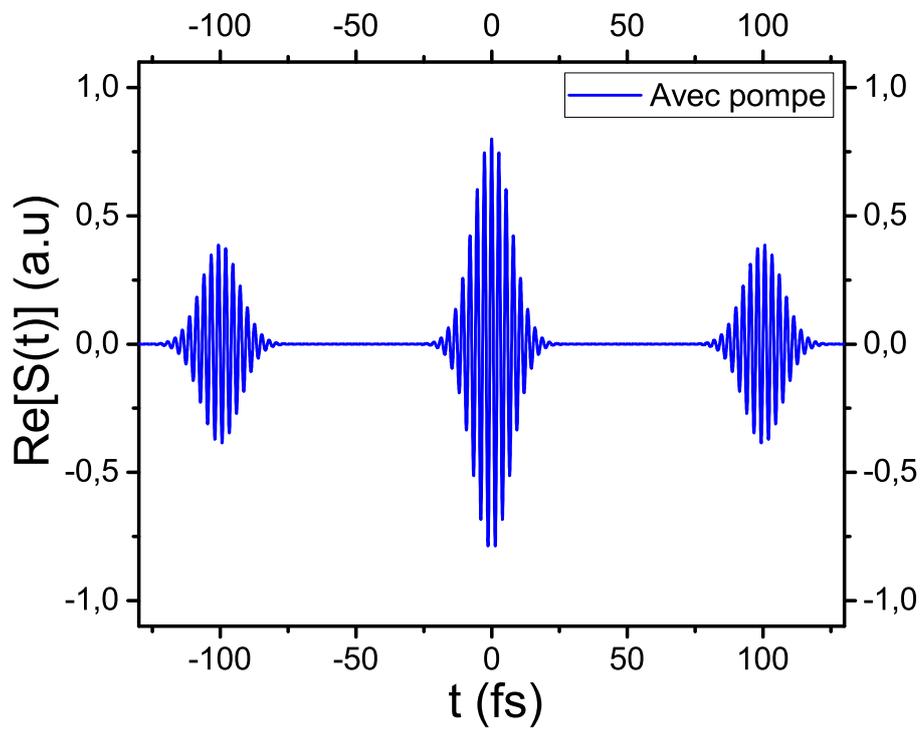


FIGURE 2.5 – Simulation de la Transformée de Fourier inverse du signal mesuré par le détecteur en fin de montage pour des impulsions de $\tau = 10\text{fs}$ à $\lambda_0 = 800\text{nm}$ décalées de $\delta t = 100\text{fs}$. Les paramètres d'obtention de cette courbe sont $T = 0,6$, $\Delta\varphi = \pi/2$.

contribution du pic satellite aux temps positifs. Ceci correspond au cas présenté en figure 2.5. Il devient alors possible d'extraire la valeur de $\Delta\varphi$ de $S(\delta t)$ puisque :

$$S(\delta t) \approx I_0\sqrt{T}e^{i\Delta\varphi} \quad (2.26)$$

Notons que l'hypothèse à satisfaire pour que cette approximation soit raisonnable est cohérente avec la discussion menée à la section précédente.

2.3 Montage expérimental

2.3.1 Description générale

Les expériences d'interférométrie fréquentielle résolue en temps ont été menées au centre CEA de Saclay sur le laser LUCA. C'est un laser Titane :Saphir capable de délivrer des impulsions de $50mJ$, aussi courtes que $60fs$ à une longueur d'onde centrale de $800nm$. Il fonctionne à une cadence de $20Hz$. Comme représenté sur le schéma du montage en figure 2.6, une impulsion issue de ce laser est séparée en une impulsion pompe et une impulsion sonde via une lame semi-réfléchissante. Typiquement lors des expériences, l'impulsion pompe possède une énergie dix à cent fois plus importante que l'impulsion sonde. L'impulsion pompe passe ensuite par un compresseur permettant d'ajuster sa durée, puis par une lame $\lambda/2$ associée à un polariseur, l'ensemble permettant de définir son intensité et sa polarisation. Des expériences monotir ou multitirs sont possibles grâce à l'ajout d'un shutter au montage expérimental. La pompe est enfin focalisée sur l'échantillon (en surface ou dans le volume suivant les expériences réalisées) via une lentille de $200mm$. L'impulsion sonde, quant à elle, traverse un système afocal qui réduit son diamètre suivi d'un compresseur qui permet d'ajuster sa durée. Le contrôle du décalage temporel entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde à l'arrivée sur l'échantillon est assuré par la ligne à retard intervenant juste avant l'ensemble formé par la lame $\lambda/2$ et le polariseur. Cet ensemble assure le même rôle que pour l'impulsion pompe. Ainsi, les durées, intensités et polarisations peuvent être ajustées indépendamment pour les deux impulsions. Notons que les intensités des deux impulsions sont mesurées via un puissance-mètre et leurs durées, via un autocorrélateur. La lentille réalisant la focalisation sur l'échantillon est choisie de manière à ce que les points de focalisation de la sonde et de la pompe soient confondus et que le diamètre du waist de la sonde soit très supérieur à celui de la pompe. Nous en verrons par la suite les raisons (partie 2.3.2). Dans ce schéma, il existe un petit angle entre les axes optiques des deux faisceaux (typiquement 15°). Vient ensuite un interféromètre de Michelson créant une réplique de l'impulsion sonde. Ces deux répliques sont décalées temporellement d'une durée δt et interfèrent entre elles dans le spectromètre qui est en réalité un monochromateur associé à une caméra CCD. Une partie du faisceau sonde est prélevée entre l'interféromètre de Michelson et le spectromètre et est focalisée sur une caméra CCD pour faciliter l'alignement. Enfin, une diode laser à $400nm$ est utilisée pour former l'image de la surface de l'échantillon sur une caméra CCD. L'échantillon lui-même est monté sur une platine de translation motorisée fonctionnant dans les trois dimensions de l'espace. Il est donc possible de s'assurer que chaque tir est effectué sur un site nouveau de l'échantillon.

2.3.2 Fonctionnement de la ligne de mesure

Dans la partie précédente (2.2) nous avons mentionné l'existence d'une impulsion sonde ainsi que d'une impulsion de référence. Nous allons voir ici une manière astucieuse d'obtenir l'impulsion de référence grâce à la réplique de l'impulsion sonde. Dans ce montage, nous nous assurons que la tâche focale de la pompe est toujours plus petite que la tâche focale de la sonde. Ainsi, seule la partie centrale du faisceau sonde subit le déphasage provoqué par le passage de l'impulsion pompe dans l'échantillon.

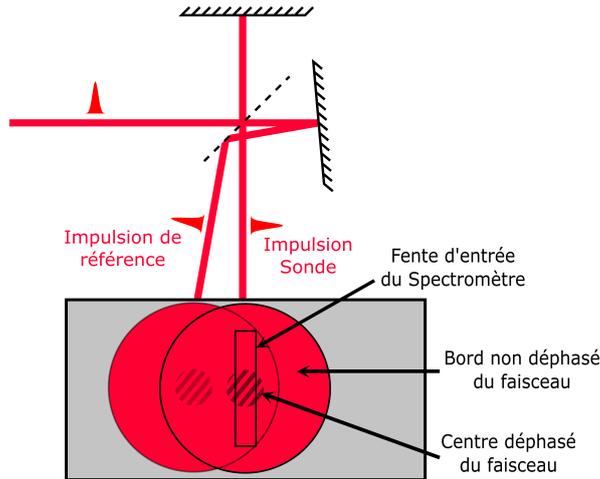


FIGURE 2.7 – Illustration du fonctionnement de la ligne de mesure.

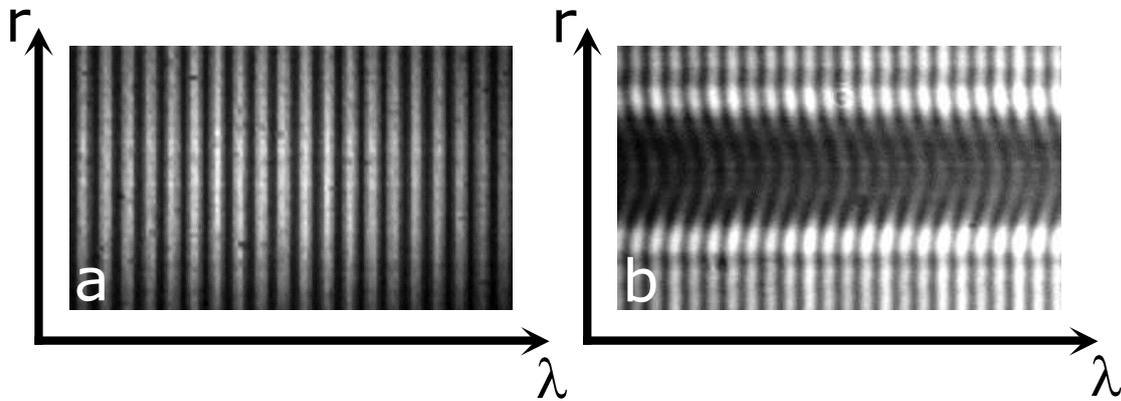


FIGURE 2.8 – Intensité reçue par la CCD en fonction de r la coordonnée transverse à la direction de propagation du faisceau et de λ la longueur d'onde a. en l'absence de la pompe et b. en présence de la pompe.

la réduction d'un bruit de phase constant imputable aux imperfections des miroirs du Michelson. Le choix de l'interféromètre de Michelson a été en partie motivé par la réduction de ce bruit. En effet, avec un montage interférométrique différent (un Mach-Zehnder par exemple), il aurait fallu composer avec un bruit dû aux inhomogénéités de surface de l'échantillon. Ce bruit est ici limité car les impulsions sonde et référence passent par le même chemin optique. Remarquons que la ligne de base du déphasage n'est pas située autour de $0rad$ ce qui devrait être le cas d'un point de vue théorique. La ligne de base du signal prend en réalité une valeur aléatoire à chaque nouveau tir pour une raison qui demeure inconnue. Lors du dépouillement, il faut donc soustraire cette ligne de base. Ajoutons pour finir que ce déphasage aléatoire s'applique à tous les points et n'affecte donc pas la mesure.

Les valeurs obtenues nous renseignent sur les variations de l'indice de réfraction de l'échantillon à un instant donné, ou plutôt à un retard (ou une avance) donné par rapport au passage de la pompe. On définira ainsi le déphasage par :

$$\Delta\varphi(\vec{r}, t) = \frac{2\pi}{\lambda_s} \int_{\mathcal{L}} \Re(\Delta n(s, \vec{r}, t)) ds \quad (2.27)$$

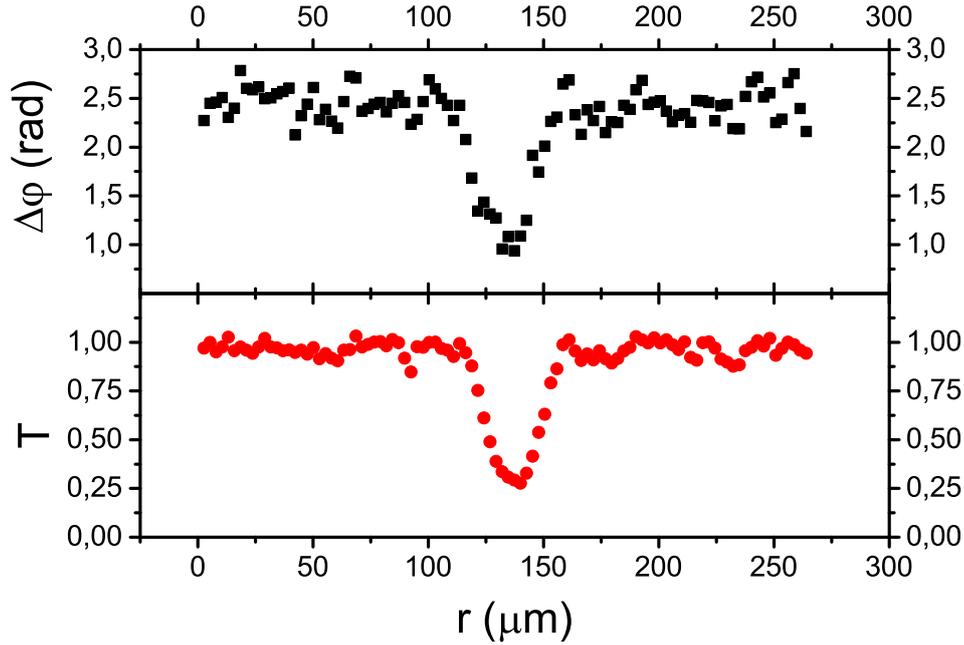


FIGURE 2.9 – Signaux typiques de déphasage et de facteur de transmission subis par l'impulsion sonde en fonction de la coordonnée transverse à la direction de propagation du faisceau.

où \vec{r} est la coordonnée radiale pour le faisceau sonde, λ_s sa longueur d'onde centrale, \mathcal{L} le chemin suivi par la sonde et s l'abscisse curviligne le long de ce chemin.

Il est possible de modifier ce retard à l'aide de la ligne à retard présente sur le chemin de la sonde. Nous pouvons alors prendre la même mesure que précédemment pour plusieurs valeurs du retard pompe-sonde et ainsi effectuer un balayage temporel par rapport au passage de la pompe. De cette façon nous pouvons remonter aux modifications de l'indice de réfraction en fonction du temps. En pratique, nous nous intéresserons uniquement à la valeur maximum (en valeur absolue) prise par le déphasage et à la valeur minimale prise par le facteur de transmission à un retard pompe-sonde donné. Ceci revient à dire que nous nous intéressons aux modifications de l'indice de réfraction subies par le solide dans sa zone la plus excitée, c'est à dire là où l'intensité de la pompe est la plus importante. Ce faisant, nous pouvons tracer l'évolution de $\Delta\varphi_{max}$ et T_{min} en fonction du retard pompe-sonde. Un exemple de telles mesures est donné en figure 2.10. Nous nous attacherons à donner une explication physique à ces mesures et en particulier à l'évolution des deux observables avec le retard pompe-sonde dans la section 2.4 consacré aux résultats expérimentaux. Pour l'instant, nous allons quantifier les incertitudes liées à ce montage expérimental, préciser la résolution temporelle que nous pouvons atteindre et discuter des limitations du montage. En d'autres termes, il s'agira dans ce qui suit immédiatement de définir ce qu'il est possible et ce qu'il n'est pas possible de mesurer en l'état actuel des choses.

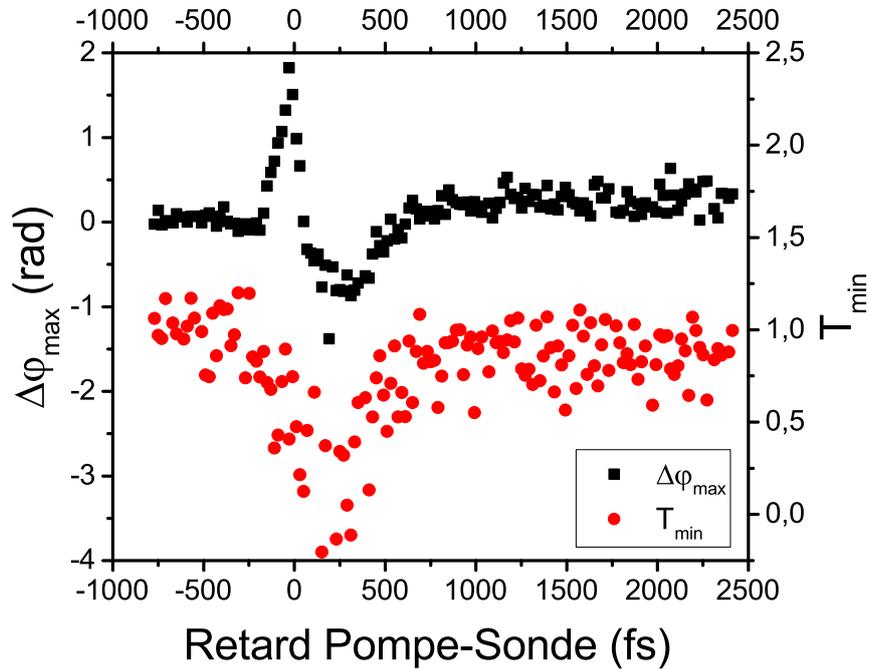


FIGURE 2.10 – Exemple de signaux de déphasage et de facteur de transmission subis par l’impulsion sonde en fonction du retard pompe-sonde. Ici, une pompe à 800nm de 100fs de durée à une exposition énergétique de $4,57\text{J}/\text{cm}^2$ éclaire un échantillon de $\alpha\text{-SiO}_2$ avec une ouverture numérique de $0,02$. Notons que nous définissons l’exposition énergétique par $F = 2E/\pi w_0^2$, où E est l’énergie de l’impulsion et w_0 son waist.

2.3.3 Précision de la mesure

Nous pouvons déjà observer sur la figure 2.9 l'existence d'un bruit non négligeable sur la mesure de φ et T en fonction de r . Ce bruit est en particulier bien visible sur la ligne de base de ces deux signaux. Son origine est multiple. Les vibrations que subit le montage limitent l'efficacité de la réduction du bruit de phase par soustraction du signal de référence dont nous avons parlé dans la partie 2.3.2. De plus, des inhomogénéités initialement présentes dans l'échantillon (défauts en surface ou en volume) peuvent avoir un effet non négligeable sur le rapport signal sur bruit. En effet, une corrélation entre la taille des échantillons et le niveau de bruit a par exemple été constatée. Pour caractériser ce bruit et l'incertitude qu'il génère, un échantillon d'environ 12000 mesures brutes analogues à celles de la figure 2.9 a été analysé. Ces mesures ont été sélectionnées aléatoirement parmi toutes les mesures expérimentales réalisées durant cette thèse de doctorat. La démarche adoptée ici a été de calculer l'écart-type des points de mesure par rapport à la ligne de base qui doit théoriquement être constante. Il a été obtenu :

$$\begin{cases} \sigma_{\Delta\varphi} = 0,17 \pm 0,05rad \\ \sigma_T = 0,4 \pm 0,1 \end{cases} \quad (2.28)$$

Lorsque nous nous intéressons au balayage temporel de ces observables en fonction du retard pompe-sonde, une différence est effectuée entre le sommet du pic et la ligne de base. L'incertitude totale est donc la somme quadratique des incertitudes de ces deux valeurs (puisqu'elles sont indépendantes). La valeur de la ligne de base est moyennée sur une vingtaine de points de chaque côté du pic et la valeur extrême sur quelques points. Nous pouvons alors calculer la meilleure estimation de l'incertitude liée à ce bruit par :

$$\delta x = \sqrt{\delta x_b^2 + \delta x_p^2} \quad (2.29)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\sigma_{x_b}}{\sqrt{N_b}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x_p}}{\sqrt{N_p}}\right)^2} \quad (2.30)$$

$$= \sqrt{\frac{\sigma_{x_b}^2}{N_b} + \frac{\sigma_{x_p}^2}{N_p}} \quad (2.31)$$

où x peut désigner $\Delta\varphi$ ou T , b dénote une grandeur rattachée à la ligne de base et p au pic central et N le nombre de points utilisés pour effectuer la moyenne. Nous obtenons :

$$\begin{cases} \delta\Delta\varphi_{max} = 0,09 \pm 0,02rad \\ \delta T_{min} = 0,22 \pm 0,09 \end{cases} \quad (2.32)$$

Notons qu'il s'agit ici d'un ordre de grandeur, cette incertitude varie bien entendu d'une expérience à l'autre. Ces valeurs peuvent paraître importantes, toutefois il existe plusieurs manières de réduire cette incertitude. Il est par exemple possible d'effectuer ce type de mesures plusieurs fois et de moyennner, une fois encore, les résultats. C'est ce que nous faisons, d'une certaine manière, pour les expériences de balayage temporel. Remarquons que dans la figure 2.10, les deux observables atteignent une valeur stationnaire à l'échelle de temps de l'expérience, ce qui se traduit par un plateau dans

la courbe de mesure. Ce phénomène est observable quel que soit l'échantillon étudié. Une façon de déterminer plus précisément la valeur atteinte par les observables dans ce cas précis peut donc être le moyennage de toutes les valeurs du plateau. La meilleure estimation de l'incertitude est alors calculée via la formule suivante :

$$\delta x = t_{95\%,N} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (2.33)$$

où $t_{95\%,N}$ est le coefficient de Student à N degrés de liberté pour un intervalle de confiance de 95%. Ainsi, en reprenant les mêmes mesures expérimentales que précédemment, nous obtenons les incertitudes suivantes sur les valeurs de plateau :

$$\begin{cases} \delta \Delta \varphi_{\text{plateau}} = 0.034 \pm 0,003 \text{ rad} \\ \delta T_{\text{plateau}} = 0,044 \pm 0,002 \end{cases} \quad (2.34)$$

Une fois encore il s'agit de valeurs moyennes introduites ici pour donner une idée de la précision de l'expérience ainsi que de la façon avec laquelle seront calculées les incertitudes présentées dans toute la suite de ce manuscrit. Nous voyons que la précision avec laquelle est mesurée cette valeur plateau est, grâce au moyennage, bien meilleure que la précision de mesure d'un point donné. Les valeurs d'incertitudes données dans l'équation ont en réalité deux origines : l'incertitude de mesure sur un point (donnée en équation 2.32) et les fluctuations tir à tir de l'intensité des impulsions pompes délivrées par le laser. Ces fluctuations sont d'autant plus grandes que l'intensité moyenne délivrée par le laser est grande. Ainsi, l'incertitude sur les valeurs des observables sera d'autant plus grande (en valeur absolue) que l'intensité utilisée est grande.

2.3.4 Résolution temporelle

Lors d'un balayage temporel, la résolution temporelle de l'expérience est limitée d'une part, par la résolution de la ligne à retard, et d'autre part, par la durée de l'impulsion sonde. Pour ce qui est de la ligne à retard, celle qui est utilisée dans le montage expérimental peut effectuer des pas de $1\mu\text{m}$, soit $6,67\text{fs}$ sur une plage totale de 150mm . Notons que le décalage temporel entre la référence et la sonde reste constant quel que soit le retard pompe-sonde. Ceci constitue un avantage du montage interférométrique choisi puisqu'il permet de lever une limite sur le retard pompe-sonde liée au temps de cohérence des impulsions sonde et référence.

L'autre facteur limitant à prendre en compte est la durée de l'impulsion sonde. En effet, l'indice de réfraction du milieu traversé par la sonde peut changer sur des échelles de temps comparables voire inférieures aux durées d'impulsions utilisées. Ainsi, l'avant de l'impulsion sonde peut "voir" un indice différent de celui "vu" par l'arrière de l'impulsion. Cet effet est ensuite directement transposé sur les observables physiques de mesures. Le résultat d'une mesure telle que celle présentée en figure 2.9 sera donc un produit de convolution du déphasage et du facteur de transmission subi par l'impulsion sonde avec son profil temporel d'intensité. Par exemple, pour le déphasage nous aurons :

$$\Delta \varphi_{\text{mesuré}}(r, \Delta t_{p-s}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varphi_{\text{réel}}(r, t) \frac{I_{\text{sonde}}(r, \Delta t_{p-s} - t)}{I_{0,\text{sonde}}} dt \quad (2.35)$$

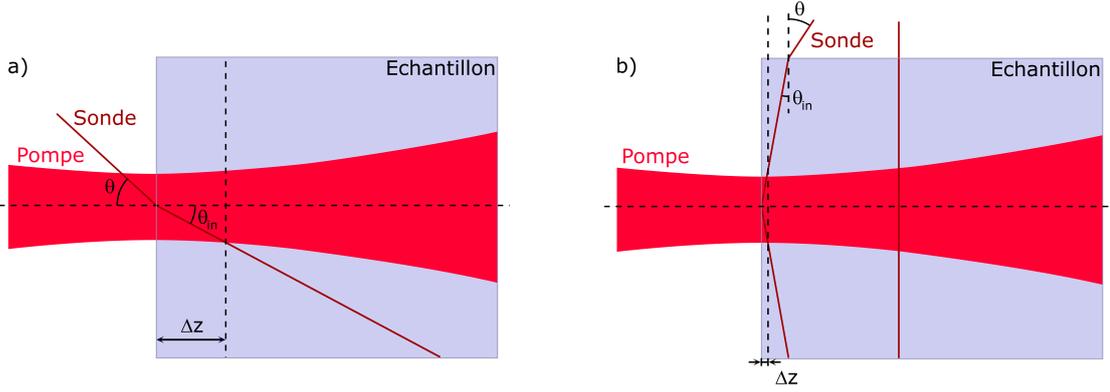


FIGURE 2.11 – Illustration de deux configurations possibles pour l'axe optique du faisceau sonde vis à vis du faisceau pompe. a) configuration dite "colinéaire" et b) configuration dite "perpendiculaire".

où Δt_{p-s} est le retard pompe-sonde. Il sera donc important durant toutes les expériences menées de minimiser la durée de l'impulsion sonde. Compte-tenu des durées d'impulsion que peut délivrer le laser LUCA ($\tau \geq 60fs$), cet effet sera dominant sur la limitation de la résolution temporelle. Les courbes de balayage temporelle seront ainsi lissées avec une échelle de temps caractéristique égale à la durée de l'impulsion sonde.

2.3.5 Limitations du montage

De manière analogue à ce qui a été dit sur la résolution temporelle, le chemin optique emprunté par l'impulsion sonde constitue en lui-même une limitation du montage expérimental. En effet, les mesures de déphasage et de facteur de transmission de la sonde ne rendent pas uniquement compte des modifications de l'indice de réfraction à un endroit donné de l'échantillon mais tout le long du chemin de celle-ci. C'est ce que nous pouvons déjà constater au regard de l'équation 2.27. Les valeurs mesurées des deux observables expérimentales sont en réalité le résultat d'un processus cumulatif s'effectuant sur une longueur L . Comme illustré en figure 2.11, deux configurations sont possibles. Dans la configuration dite "colinéaire", l'axe optique du faisceau sonde incident forme un petit angle θ avec celui de la pompe (typiquement $\theta = 15^\circ$). En configuration dite "perpendiculaire", les deux axes optiques sont perpendiculaires si la surface est suffisamment éloignée. Si tel n'est pas le cas, il est possible de faire subir au faisceau sonde une réflexion interne sur la surface de l'échantillon. La longueur L est donnée par :

$$\begin{cases} L = \frac{R}{\sin(\theta_{in})} \approx 200 - 300\mu m \implies \text{Cas Colinéaire} \\ L = \frac{R}{\cos(\theta_{in})} \approx 50\mu m \implies \text{Cas Perpendiculaire} \end{cases} \quad (2.36)$$

où R est le rayon à mi-hauteur du faisceau pompe. Typiquement le faisceau pompe possède un diamètre de l'ordre de $50\mu m$. Nous pouvons nous assurer *a posteriori* de la validité de la formule purement géométrique utilisée : en négligeant les effets de propagations non-linéaires, le diamètre du faisceau pompe reste approximativement constant sur la longueur sondée en calculant la longueur de Rayleigh associée au faisceau

pompe :

$$Z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda^2} \approx 2,5 \text{ mm} \gg \Delta z \quad (2.37)$$

Il sera alors d'autant plus facile de remonter aux modifications de l'indice de réfraction de l'échantillon que la longueur L sondée est petite, ce qui inciterait à privilégier la configuration perpendiculaire par rapport à la configuration parallèle. Toutefois, la réduction de la longueur L se fait au détriment de l'amplitude du signal et donc, de la sensibilité. Selon les cas, le choix de l'une ou l'autre de ces configurations sera donc préférable. Par exemple, pour effectuer une étude du signal en fonction de la profondeur d'échantillon, la configuration perpendiculaire apparaîtra bien plus adaptée.

Une autre limitation du montage expérimental est que le signal est mesuré en transmission. Si les modifications d'indice sont trop importantes (en particulier en ce qui concerne sa partie imaginaire), il devient impossible de mesurer un quelconque déphasage car le signal est trop faible. Ceci définit une limitation sur l'intensité de pompe utilisable en pratique. Cela étant dit, cette limitation n'est en règle générale que peu gênante car elle intervient bien au-dessus du seuil d'ablation du matériau.

2.4 Chronologie phénoménologique de l'interaction entre une impulsion laser ultra-brève et un solide diélectrique

Nous allons désormais nous attacher à expliquer l'allure des courbes de balayage temporel pour trois matériaux cristallins : le quartz (SiO_2), le saphir (Al_2O_3) et l'oxyde de magnésium (MgO). De telles courbes sont présentées en figure 2.12. Cette explication se fera en s'appuyant sur le modèle de Drude décrivant l'indice de réfraction en fonction des différentes populations du diagramme de bandes de chacun de ces solides.

Nous constatons tout d'abord sur la courbe de déphasage la présence d'un pic à $\Delta t_{p-s} = 0 \text{ fs}$ pour chaque matériau. Ce pic est attribué à l'effet Kerr optique : le champ intense que représente l'impulsion pompe augmente l'indice de réfraction vu par n'importe quel autre champ de polarisation parallèle à cette dernière, ce qui est le cas ici pour l'impulsion sonde. Cette augmentation d'indice entraîne ainsi un déphasage positif. Le maximum de ce pic constitue d'ailleurs l'origine temporelle de l'expérience puisque l'indice augmente d'autant plus que l'intensité de la pompe est grande. En d'autres termes, au maximum du pic, les impulsions pompe et sonde sont synchronisées.

Quel que soit le matériau, le déphasage chute ensuite pour atteindre des valeurs négatives. Ceci traduit l'excitation du matériau par la promotion d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ceci peut se produire via différents processus : l'ionisation multiphotonique, l'ionisation tunnel ou encore le chauffage d'électrons déjà présents dans la bande de conduction aboutissant à de l'ionisation par impact. La croissance du nombre d'électrons dans la bande de conduction apporte une contribution négative à la partie réelle de l'indice de réfraction et positive à sa partie imaginaire. En conséquence, le déphasage diminue, de même que le facteur de transmission. De

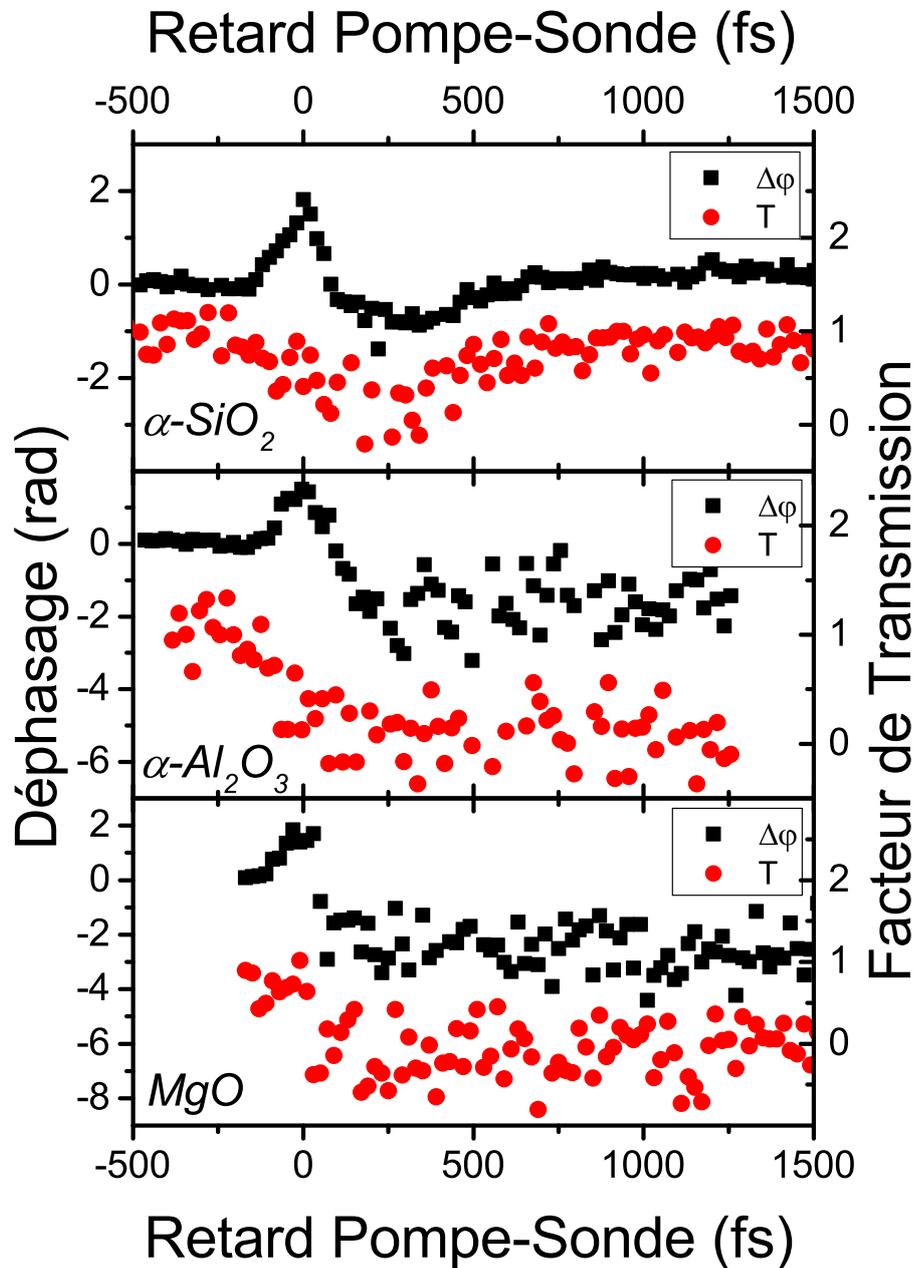


FIGURE 2.12 – Courbes typiques de balayage temporel du déphasage et du facteur de transmission subis par la sonde pour trois matériaux : SiO_2 , Al_2O_3 et MgO . Ces mesures ont été effectuées au seuil d'ablation pour une impulsion pompe de 100fs , soit à des expositions énergétiques respectives de $4,6\text{J}/\text{cm}^2$, $4,4\text{J}/\text{cm}^2$ et $3,0\text{J}/\text{cm}^2$.

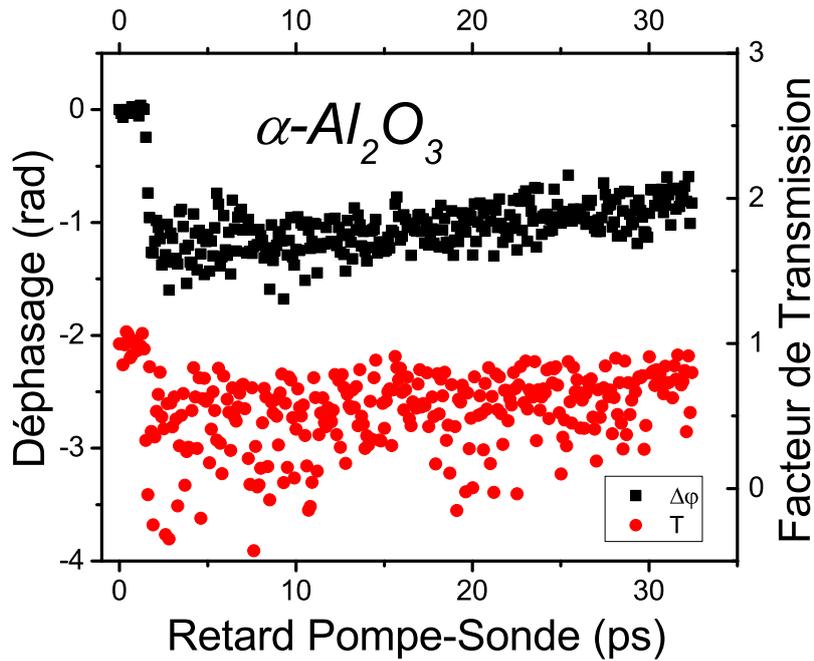


FIGURE 2.13 – Courbes de balayage temporel du déphasage et du facteur de transmission subis par la sonde dans Al_2O_3 . La pompe est une impulsion de 50fs à 400nm, d'exposition énergétique de $2\text{J}/\text{cm}^2$. Le temps caractéristique de décroissance des deux courbes est de l'ordre de plusieurs dizaines de picosecondes. Ces données ont été prises dans [16].

manière plus intuitive, les électrons de conduction peuvent absorber les photons un par un du fait de la présence d'un continuum de niveaux accessibles à l'intérieur de la bande de conduction. Les photons de l'impulsion sonde subissent cette absorption et sont donc moins nombreux à l'arrivée sur le détecteur.

Enfin, dans le cas du quartz, nous pouvons observer une augmentation du déphasage ainsi que du facteur de transmission. Il s'agit ici de la relaxation de paires électrons-trous en excitons auto-piégés (ou STE pour Self-Trapped Excitons). Cette population apporte une contribution positive à la partie réelle de l'indice de réfraction, voilà pourquoi le déphasage augmente jusqu'à atteindre une valeur stationnaire positive. D'autre part, l'écart énergétique entre le niveau de piégeage et le bas de la bande de conduction étant plus important que l'énergie d'un photon, l'absorption de l'impulsion sonde chute et donc, le facteur de transmission global augmente. Il a été montré que ce piégeage s'effectue avec un temps caractéristique de 150fs [74], cette valeur étant relativement robuste vis à vis des conditions expérimentales.

Aucun autre processus de relaxation n'est visible avec ce montage expérimental à ces échelles de temps. La relaxation de ces matériaux prend en effet beaucoup plus de temps comme en témoigne les mesures présentées en figure 2.13 pour le cas du saphir. Une discussion sur les processus de relaxation aux temps longs sera d'ailleurs menée dans le chapitre 4.

Pour finir, ajoutons que quelque soit l'échantillon utilisé, la valeur "stationnaire" atteinte par le déphasage ainsi que le facteur de transmission dans la figure 2.12 nous

renseigne sur la densité d'électrons ayant été excités par la pompe pendant toute la durée de l'interaction. Ceci est vrai quel que soit le niveau d'excitation de ces électrons tant que la contribution qu'ils apportent à l'indice de réfraction est différente de celle des électrons de la bande de valence. Il est donc important de pouvoir déterminer cette valeur "plateau" avec une bonne précision, ce dont le montage expérimental présenté est capable comme nous l'avons vu au paragraphe précédent.

2.5 Conclusion

L'interférométrie fréquentielle dans un montage pompe-sonde tel que nous l'avons présenté sera l'instrument principal que nous allons utiliser pour explorer les mécanismes d'interaction entre impulsions lasers ultra-brèves et matériaux diélectriques. Sa précision de mesure, sa résolution temporelle ou encore sa grande flexibilité en font un outil de choix pour mener à bien cet objectif.

Toutefois, nous avons pu entrevoir la difficulté principale de cette étude lors de la section précédente. En effet, tous les processus d'excitation ainsi que certains processus de relaxation ont lieu en même temps dans le solide ou du moins, sur des durées comparables à l'extension temporelle des impulsions utilisées. Ceci constitue non seulement un obstacle à la bonne interprétation des données expérimentales mais également à la modélisation. Un des défis que nous allons essayer de relever sera donc d'arranger ce montage de base pour concevoir des expériences permettant d'isoler un processus élémentaire des autres.

Chapitre 3

Étude de l'ionisation par impact dans le quartz

3.1 Montage expérimental

La difficulté principale liée à l'étude de l'ionisation par impact est, comme nous l'avons dit précédemment, de séparer cette contribution à la création d'électrons de conduction des autres processus d'ionisation que sont l'ionisation multiphotonique ou l'ionisation tunnel. Le montage expérimental présenté tout au long du chapitre 2 a donc été modifié pour accomplir cet objectif comme représenté en figure 3.1. Ici, une nouvelle ligne de pompe a été ajoutée au montage. Cette impulsion pompe est doublée en fréquence via un cristal de BBO (ou β -borate de baryum, $\beta - BaB_2O_4$). Cette impulsion à $400nm$ (qui sera appelée "impulsion UV" dans toute la suite) passe ensuite par une ligne à retard permettant de régler le décalage temporel entre les deux pompes. Elle est alors focalisée sur la surface de l'échantillon au même endroit que la pompe à $800nm$ (qui sera appelée "impulsion IR" par la suite). Notons qu'une seule lentille de focalisation sur l'échantillon est utilisée pour les deux impulsions. Cette lentille n'étant pas corrigée du chromatisme longitudinal, une lentille de préfocalisation de $2m$ de focale est placée sur le chemin de la pompe IR. Les points focaux des deux faisceaux sont alors confondus. Du fait de la différence de longueur d'onde ainsi que de la légère différence d'ouverture numérique, les diamètres des deux impulsions à cet endroit sont différents. On mesure une largeur à mi-hauteur de $21,9 \pm 0,1\mu m$ pour l'impulsion UV et $89,4 \pm 0,1\mu m$ pour l'impulsion IR. Enfin, une partie des deux faisceaux pompes est prélevée juste avant l'échantillon et focalisée sur un cristal de BBO. Ceci permet de générer un signal de 3^{ème} harmonique correspondant à la fonction d'intercorrélation des deux impulsions incidentes. En séparant les différentes longueurs d'onde à la sortie du cristal à l'aide d'un prisme, il est alors possible de déterminer précisément la coïncidence temporelle entre les deux impulsions pompes et donc, le retard temporel les séparant.

L'idée développée pour cette expérience est illustrée en figure 3.2. Il s'agit de promouvoir les électrons de valence de l'échantillon dans la bande de conduction avec une première impulsion courte ($100fs$) et intense, l'impulsion UV. Ces électrons de conduction fraîchement créés seront chauffés par l'impulsion IR, plus longue et moins intense.

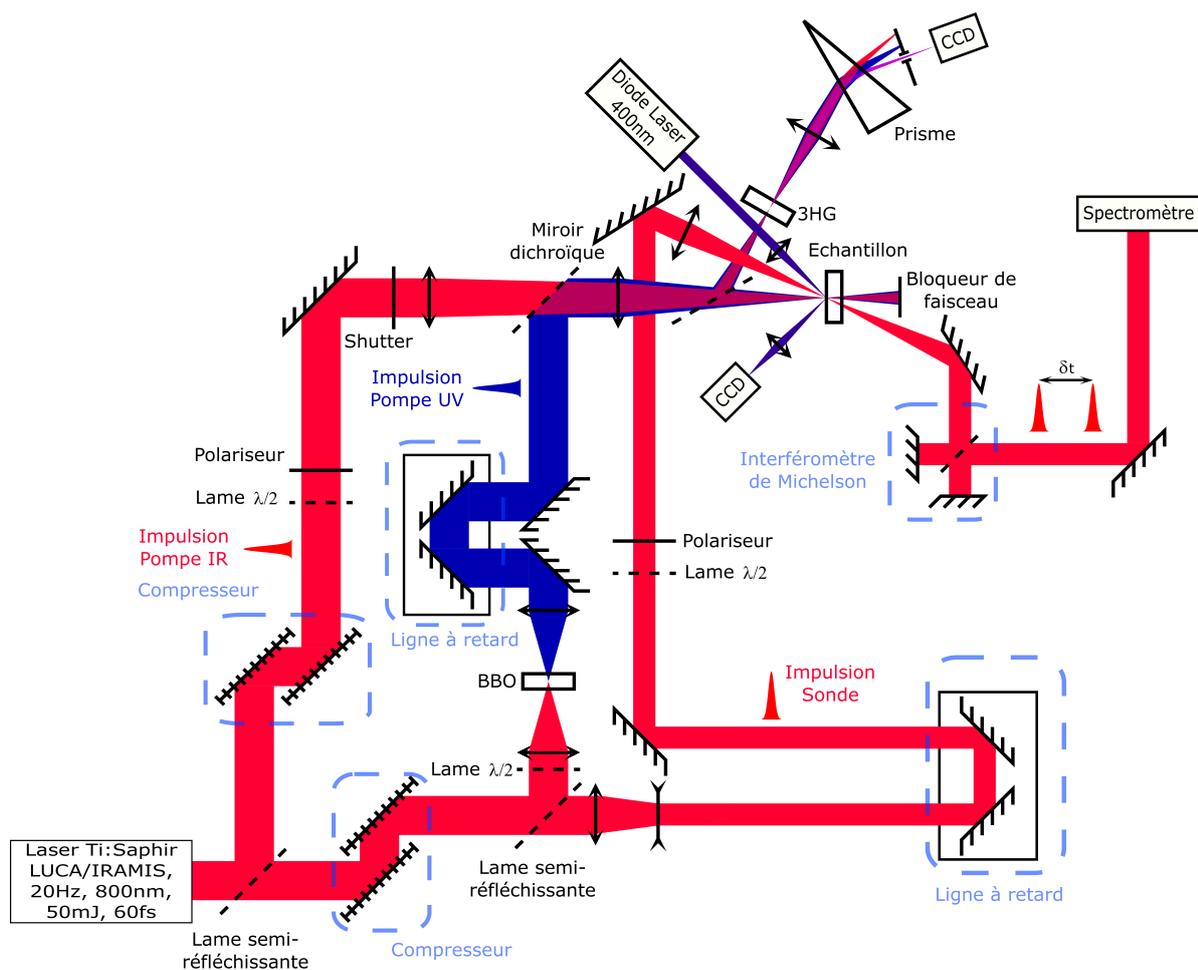


FIGURE 3.1 – Montage pompe-sonde modifié pour l'étude de l'ionisation par impact.

Ils gagneront alors suffisamment d'énergie par Bremsstrahlung inverse pour promouvoir des électrons de valence dans la bande de conduction par ionisation par impact. De cette façon, l'ionisation que nous pouvons qualifier de "primaire" ou "directe" (i.e. les ionisations multiphotonique et tunnel) pourra être séparée d'une ionisation "secondaire" ou "indirecte" (i.e. l'ionisation par impact). Idéalement, nous voulons que les électrons de conduction produits par l'impulsion UV se retrouvent en bas de la bande de conduction de manière à ne pas causer d'ionisation par impact et ainsi réellement dissocier ce mécanisme des autres. Les paramètres d'irradiation ont été choisis de manière à se placer au plus près de ce schéma idéal. L'impulsion générant l'ionisation primaire est à $400nm$ pour minimiser le phénomène de Bremsstrahlung inverse. En effet, le modèle de Drude indique que la section efficace pour ce processus, décroît avec la fréquence en $1/(1 + \omega^2\tau^2)$ [107] (nous reviendrons sur ce résultat dans le chapitre 4). D'après ce modèle, la section efficace de chauffage serait donc jusqu'à quatre fois moins importante pour l'impulsion UV que l'impulsion IR. La durée des impulsions a été choisie en suivant un raisonnement simple : le processus de chauffage étant cumulatif, il s'agit de laisser le temps aux électrons d'atteindre le haut de la bande de conduction et ainsi provoquer l'ionisation par impact. A intensité constante, les processus d'ionisation directe sont censés être dominants pour des durées d'impulsions courtes. Nous avons donc choisi une durée de $105fs$ pour l'impulsion UV. A l'inverse, l'impulsion IR doit être suffisamment longue pour se placer dans le régime où l'ionisation par impact est dominante. Une limite haute apparaît toutefois pour la durée de cette deuxième impulsion, elle est donnée par le temps de vie des électrons de conduction. Dans le saphir, les électrons ont un long temps de vie (voir chapitre 4), ce qui n'impose qu'une contrainte faible sur la durée de l'impulsion IR. En revanche, dans le quartz, ce temps vaut $150fs$, il convient donc de ne pas dépasser des durées d'impulsions de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes. L'impulsion IR doit également être suffisamment peu intense pour ne pas causer d'ionisation directe. Le retard pompe-pompe répond lui aussi à une exigence minimale : les impulsions ne doivent pas (ou peu) se recouvrir de manière à ne pas causer d'ionisation multiphotonique croisée. Par soucis de simplification nous appellerons ce processus "ionisation croisée" dans toute la suite du manuscrit par opposition à l'"ionisation multiphotonique" qui désignera l'ionisation multiphotonique propre à une seule des deux impulsions. De même, nous appellerons "dépiégeage", le processus multiphotonique consistant en la réexcitation d'électrons de conduction relaxés sous forme d'excitons auto-piégés par absorption de plusieurs photons.

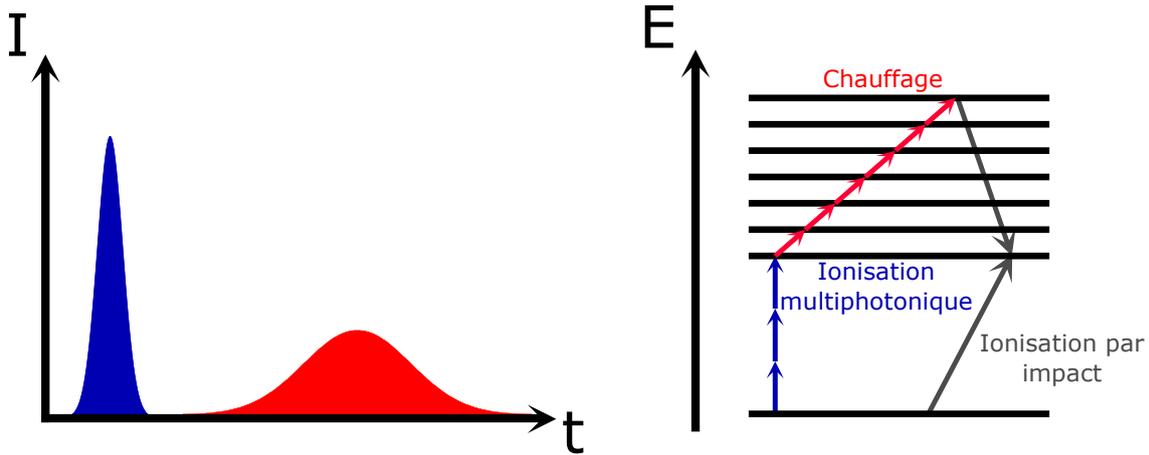


FIGURE 3.2 – Illustration du principe de l'expérience double-pompe en vue d'étudier l'ionisation par impact.

3.2 Une première observation directe de l'ionisation par impact

Les résultats expérimentaux présents dans cette section ont été obtenus par Alexandros Mouskeftaras durant ses trois années de thèse [16]. La description de ces résultats est nécessaire à la compréhension de la section suivante qui concerne la modélisation de ces résultats ; modélisation effectuée par l'auteur du présent manuscrit.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux résultats obtenus avec des échantillons de quartz cristallin ($\alpha - SiO_2$). Ces résultats sont présentés en figure 3.3 sous la forme de courbes de déphasages pour différentes configurations avec des impulsions UV de $105fs$ et des impulsions IR de $260fs$. La durée de l'impulsion IR apparaît assez courte compte-tenu des remarques formulées en 3.1. La courte durée de vie des électrons de conduction dans SiO_2 (environ $150fs$ comme déjà mentionné en section 2.4) impose une limite supérieure à la durée de l'impulsion IR. En effet, une fois les électrons relaxés sous forme de STE, le chauffage (et donc l'ionisation par impact) n'est plus possible pour des intensités IR relativement basses (i.e. suffisamment basse pour qu'aucun dépiégeage ne soit visible). Pour les mêmes raisons, cette limite à la durée de l'impulsion IR est également une limite au retard pompe-pompe. Les conditions expérimentales appliquées sont résumées dans le tableau 3.2. Les expositions énergétiques utilisées pour obtenir ces résultats se situent toujours en dessous du seuil de dommage mesuré pour chacune des deux impulsions seules. En revanche, le seuil de dommage pour la succession des deux impulsions est atteint pour la situation expérimentale *d*).

Ces courbes de déphasage ont été prises pour deux valeurs de retard pompe-pompe et différentes valeurs d'énergie des deux impulsions pompes. Les valeurs finales de déphasage sont résumées dans le tableau 3.2. Nous pouvons constater dans un premier temps qu'aucun signal n'est détectable par l'expérience lorsque seule l'impulsion infrarouge est envoyée sur l'échantillon. Ceci nous garantit qu'aux incertitudes expérimentales près, l'impulsion IR seule ne génère aucune ionisation directe. Notons tout de

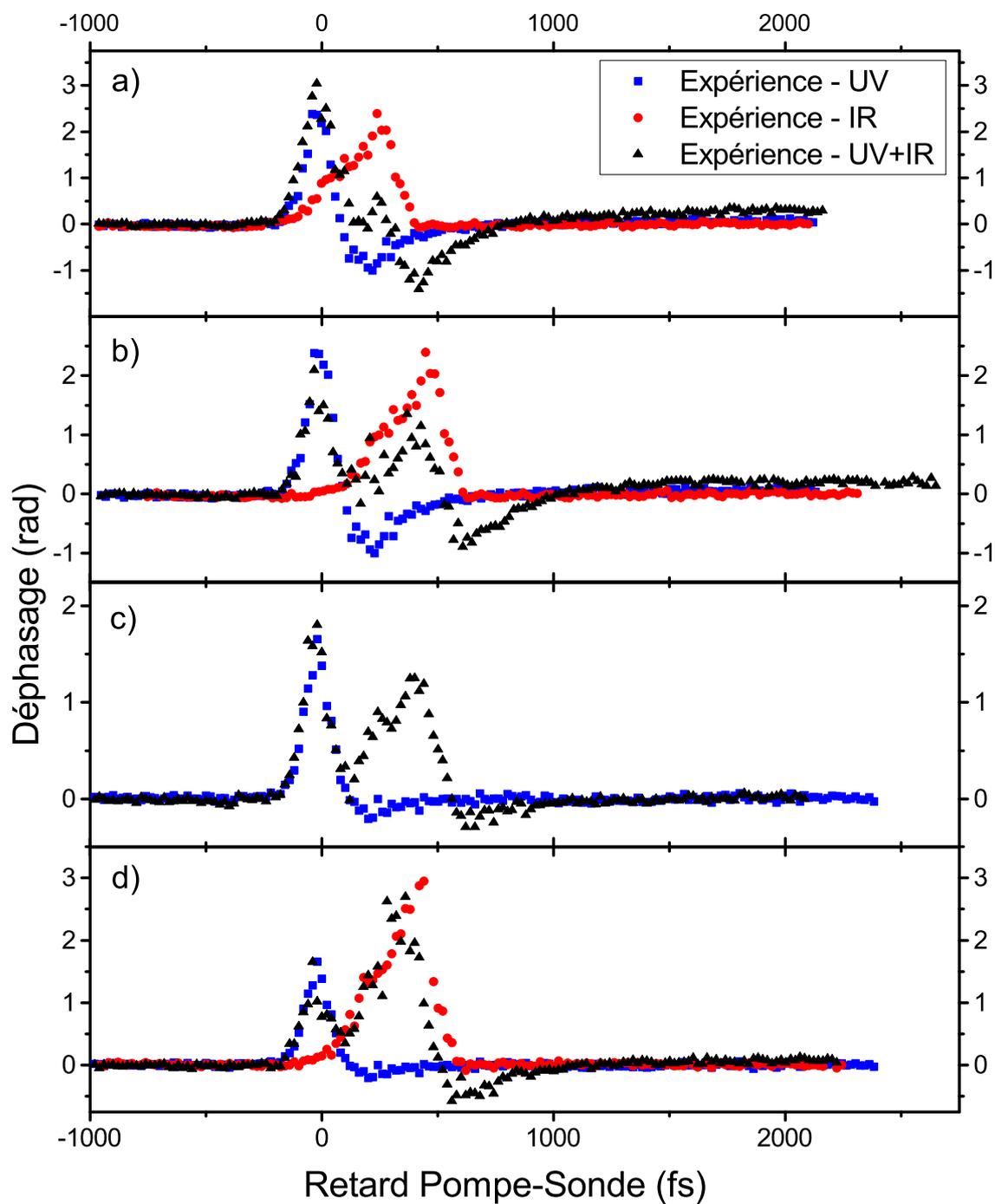


FIGURE 3.3 – Mesures de déphasage pour l'impulsion UV seule, l'impulsion IR seule, et les impulsions UV+IR. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1. Données issues de [16].

	a)	b)	c)	d)
$FWHM_{t,UV}$ (fs)	105	105	105	105
$FWHM_{r,UV}$ (μm)	21,9	21,9	21,9	21,9
\mathcal{E}_{UV} (J/cm^2)	1,32	1,32	0,7	0,7
$FWHM_{t,IR}$ (fs)	260	260	260	260
$FWHM_{r,IR}$ (μm)	89,4	89,4	89,4	89,4
\mathcal{E}_{IR} (J/cm^2)	1,43	1,43	0,94	1,66
$\tau_{pompe-pompe}$ (fs)	200	380	380	380

TABLEAU 3.1 – Récapitulatif des conditions expérimentales correspondant aux mesures présentées en figure 3.3 la durée à mi-hauteur $FWHM_t$, la largeur à mi-hauteur $FWHM_r$ et l'exposition énergétique \mathcal{E} des impulsions UV et IR, ainsi que le retard pompe-pompe $\tau_{pompe-pompe}$.

	$\Delta\varphi_{UV}$ (rad)	$\Delta\varphi_{IR}$ (rad)	$\Delta\varphi_{UV} + \Delta\varphi_{IR}$ (rad)	$\Delta\varphi_{UV+IR}$ (rad)
a)	$0,08 \pm 0,015$	$0,007 \pm 0,008$	$0,09 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,01$
b)	$0,08 \pm 0,015$	$0,007 \pm 0,008$	$0,09 \pm 0,02$	$0,198 \pm 0,006$
c)	$0,011 \pm 0,004$	$< 0,007 \pm 0,008$	$< 0,018 \pm 0,009$	$0,019 \pm 0,006$
d)	$0,011 \pm 0,004$	$0,005 \pm 0,005$	$0,016 \pm 0,006$	$0,063 \pm 0,008$

TABLEAU 3.2 – Valeurs mesurées des déphasages finaux pour les quatre conditions expérimentales étudiées.

même que ce signal n'a pas été mesuré pour les conditions de la figure 3.3.c) mais que l'intensité correspondante étant sensiblement plus faible que celle utilisée pour produire les autres figures, tout laisse à penser qu'aucun signal n'aurait été détecté.

De même, dans tous les cas (en dehors de celui de la figure 3.3.c)), le signal de déphasage final lorsque les deux pompes sont présentes, est plus important que la somme des signaux avec chacune des pompes seules. Nous pouvons affirmer ceci avec une grande confiance compte-tenu des incertitudes correspondantes, calculées via l'équation 2.33. Via le modèle de Drude, il existe une correspondance directe entre la modification de l'indice de réfraction du matériau (et donc le déphasage mesuré) et les différentes populations électroniques. Comme il s'agit de quartz cristallin, les électrons excités durant l'interaction se retrouvent sous la forme de STE à la fin du balayage temporel causant donc un déphasage positif. Plus la densité électronique excitée durant l'interaction est importante, plus la densité de STE après l'interaction et donc plus le déphasage positif

sera grand à la fin. Nous pouvons de ce fait conclure que la densité d'électrons excités par l'ensemble des deux impulsions est plus importante que la somme des densités d'électrons excités par chaque impulsion. Sous réserve que le mécanisme d'ionisation croisée soit négligeable ici, il ne reste pour expliquer cette différence qu'un mécanisme d'excitation indirecte : l'ionisation par impact. Ajoutons pour finir que la réexcitation d'électrons relaxés sous forme de STE n'augmente pas le signal puisque une fois réexcités, ces électrons finiront par relaxer à nouveau sous la même forme, revenant de cette manière à leur point de départ. A la connaissance de l'auteur, ces résultats constituent la première preuve expérimentale directe de l'existence de l'ionisation par impact dans un solide diélectrique.

Au vu des valeurs présentées dans le tableau 3.2, nous pouvons formuler plusieurs commentaires sur l'ionisation par impact dans SiO_2 :

- A énergie d'impulsion constante, plus le retard pompe-pompe est grand, moins l'ionisation par impact est importante. Ceci est dû à la compétition ayant lieu entre l'ionisation par impact et le piégeage des électrons de conduction. En d'autres termes, plus l'impulsion IR arrive tard après l'impulsion UV, moins les électrons de conduction sont nombreux et donc moins il peut y avoir d'ionisation par impact. Ainsi, les données des figures 3.3 a) et b) indiquent qu'en passant d'un retard pompe-pompe de $200fs$ à $380fs$, la part de signal due à l'ionisation par impact passe de $76 \pm 4\%$ à $67 \pm 6\%$. Rappelons tout de même que ces chiffres sont valables sous réserve que l'hypothèse de non-excitation croisée reste valide.
- A retard pompe-pompe constant, l'ionisation par impact est d'autant plus importante que l'exposition énergétique de l'impulsion IR est grande. Ceci paraît naturel puisque cette énergie est utilisée pour chauffer les électrons de conduction. Ainsi, en augmentant l'exposition énergétique de l'impulsion IR de $0,94J/cm^2$ à $1,66J/cm^2$, la part d'ionisation par impact passe de non détectable à $78 \pm 6\%$, encore une fois, en considérant l'ionisation croisée comme négligeable.

Shen et al. [108] ont effectué une série d'expériences similaires à celle que nous venons d'exposer sans pour autant trouver une signature d'ionisation par impact. Plusieurs différences existent entre leur expérience et la nôtre, les plus notables étant sans doute la durée des impulsions pompes ($100ps$) (et donc, leur intensité) et le fait que le signal détecté soit photoacoustique. Ces deux différences expliquent l'absence de détection du phénomène d'ionisation par impact. Tout d'abord, la durée de la seconde impulsion est grande devant le temps de vie des électrons de conduction : si les électrons sont déjà piégés sous forme de STE et que l'intensité de cette seconde impulsion est trop faible pour les dépiéger, alors l'ionisation par impact ne peut avoir lieu. De surcroît, le signal photoacoustique détecté n'est sensible qu'à l'énergie transférée au réseau. Or, l'ionisation par impact ne change en rien la quantité totale d'énergie acquise par l'ensemble des électrons de conduction. Elle intervient uniquement dans la densité totale de ces électrons et dans la répartition de leur énergie entre eux. Autrement dit, une signature de l'ionisation par impact n'est pas détectable via un signal photoacoustique. Seule une expérience sensible à la densité d'électrons excités ou à leur spectre énergétique en est capable.

Notons enfin que les mêmes expériences ont été menées dans Al_2O_3 qui est un matériau dans lequel les électrons ont une longue durée de vie (de l'ordre de la ns , nous y reviendrons dans le chapitre 4). Ce matériau paraît à première vue plus adapté pour mettre en

évidence l'ionisation par impact puisque le retard pompe-pompe applicable n'est pas limité par le piégeage des électrons de conduction. Toutefois, malgré de nombreuses tentatives avec des paramètres d'irradiation variés, aucune signature d'ionisation par impact n'a pu être mise en évidence dans ce cas. Bien que l'absence de preuve ne constitue pas une preuve de l'absence, il s'agit là encore d'un résultat important qu'il faudra prendre en compte dans la suite.

3.3 Modélisation des résultats expérimentaux

3.3.1 Paramètres du modèle

Afin de s'assurer de la validité de l'interprétation que nous avons formulée dans la section précédente, nous avons décidé de les simuler à l'aide du modèle décrit au premier chapitre (1.4.3). En utilisant deux pompes, le jeu d'équations de taux pour les niveaux de la bande de conduction s'écrit dans le cadre de ce modèle :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = & \rho_{vb} \left(\sigma_6 I_{IR}^6 + \sigma_3 I_{UV}^3 + \sigma_{cross} I_{UV}^2 I_{IR}^2 \right) \\ & - \left(\sigma_{heat,IR} \frac{I_{IR}}{h\nu_{IR}} + \sigma_{heat,UV} \frac{I_{UV}}{h\nu_{UV}} \right) \rho_1 + 2\tilde{\alpha} \frac{\rho_{vb}}{\rho_{vb,i}} \rho_k - \frac{\rho_1}{\tau_{ste}} + \rho_{ste} \sigma_{ste} I_{IR}^{n_{ste}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \sigma_{heat,IR} \frac{I_{IR}}{h\nu_{IR}} (\rho_1 - \rho_2) - \sigma_{heat,UV} \frac{I_{UV}}{h\nu_{UV}} \rho_2 - \frac{\rho_2}{\tau_{ste}} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sigma_{heat,IR} \frac{I_{IR}}{h\nu_{IR}} (\rho_{i-1} - \rho_i) + \sigma_{heat,UV} \frac{I_{UV}}{h\nu_{UV}} (\rho_{i-2} - \rho_i) - \frac{\rho_i}{\tau_{ste}} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \sigma_{heat,IR} \frac{I_{IR}}{h\nu_{IR}} \rho_{k-1} + \sigma_{heat,UV} \frac{I_{UV}}{h\nu_{UV}} (\rho_{k-2} + \rho_{k-1}) - \tilde{\alpha} \frac{\rho_v}{\rho_{v,i}} \rho_k - \frac{\rho_k}{\tau_{ste}} \quad (3.4)$$

Les paramètres que nous avons utilisés sont listés dans les tableaux 3.3 et 3.4. Parmi ces paramètres, certains ont été fixés au départ soit parce que ces paramètres sont bien connus dans la littérature, soit parce qu'ils sont très contraints : c'est le cas par exemple de la force d'oscillateur des électrons de la bande de valence f_{vb} , fixée de façon à obtenir la valeur tabulée de l'indice de réfraction du solide au repos. Les autres paramètres ont été laissés libres, leurs valeurs ont été choisies pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Il s'agit des sections efficaces d'absorption (multiphotoniques σ_n , croisée σ_{cross} , des excitons auto-piégés σ_{ste} , à un photon dans la bande de conduction σ_{heat}), de la section efficace d'ionisation par impact $\tilde{\alpha}$, du temps caractéristique de collisions τ_{coll} , de la force d'oscillateur des excitons auto-piégés f_{ste} et enfin de l'indice non-linéaire n_2 . Au total, nous avons donc 11 paramètres laissés libres. Notons que les effets de propagation non-linéaires dus à l'effet Kerr ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Ainsi,

E_{gap} (eV)	9
$\rho_{v,i}$ (cm^{-3})	$2,2 \cdot 10^{22}$
$\tilde{\alpha}$ (s^{-1})	$1,0 \cdot 10^{14}$
m^*/Me	0,64
f_{vb}	2,88
f_{CB}	1
f_{ste}	1,30
τ_{coll} (fs)	0,75
τ_{ste} (fs)	150
τ_{vb} (fs)	800
$\hbar\omega_{ste}$ (eV)	5,2

TABLEAU 3.3 – Valeurs des paramètres du matériau utilisées pour effectuer la modélisation des résultats expérimentaux.

les deux valeurs de n_2 (correspondant aux deux longueurs d'onde) n'ont aucun impact sur la valeur finale du déphasage. De plus, compte-tenu de la durée de l'impulsion UV (105fs) et du temps caractéristique de piégeage (150fs), la réexcitation des électrons auto-piégés par la pompe UV a été négligée. Enfin, le processus d'ionisation croisée faisant intervenir 4 photons IR et 1 photon UV a été négligé car jugé bien moins moins probable que celui faisant intervenir 2 photons IR et 2 photons UV.

Nous pouvons faire quelques commentaires sur les valeurs obtenues pour certains de ces paramètres :

- La valeur obtenue pour le temps caractéristique de collisions est assez surprenante, elle semble beaucoup trop faible pour être réaliste. Cette quantité est effective et compte pour l'ensemble des collisions que peut subir un électron de conduction (que ce soit avec un phonon, un autre électron, etc). De plus, il s'agit d'une valeur effective en énergie : il paraît *a priori* normal que cette valeur dépende de l'énergie (i.e. de la vitesse) de l'électron considéré. Cette quantité a été prise comme unique et fixe car nous avons voulu sur ce point privilégier la simplicité et ne pas ajouter d'autres paramètres libres à un modèle qui en contient déjà beaucoup. Notons enfin que l'étonnante faiblesse de cette valeur est en accord avec ce qui est usuellement présent dans la littérature (voir par exemple [62] pour des valeurs issues de résultats expérimentaux ou encore [109, 58] pour des valeurs directement intégrées dans une simulation numérique).
- La valeur de la fréquence d'ionisation par impact que nous avons utilisée est inférieure à ce qui peut être trouvé dans la plupart de la littérature concernant les modèles d'équations de taux unique ou multiples. A l'exception de Li et al. qui

	Pompe à 400nm	Pompe à 800nm
n	3	6
$\sigma_n (m^{2n} \cdot s^{-1} \cdot W^{-n})$	$2,45 \cdot 10^{-41}$	$4,7 \cdot 10^{-97}$
n_{ste}	/	4
$\sigma_{ste} (m^{2n_{tr}} \cdot s^{-1} \cdot W^{-n_{tr}})$	/	$5,3 \cdot 10^{-57}$
$\sigma_{cross} (m^8 \cdot s^{-1} \cdot W^{-4})$	$1 \cdot 10^{-55}$	$1 \cdot 10^{-55}$
$\sigma_{heat} (m^2)$	$7,5 \cdot 10^{-22}$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$n_2 (cm^2 \cdot W^{-1})$	$2,4 \cdot 10^{-16}$	$2,9 \cdot 10^{-16}$

TABLEAU 3.4 – Valeurs des paramètres de l'interaction matière-rayonnement utilisées pour effectuer la modélisation des résultats expérimentaux.

lui attribuent une valeur de 10^{14} à $10^{15} s^{-1}$ [37], elles sont usuellement un ordre de grandeur supérieur à celle présentée dans le tableau 3.3 (voir par exemple [54, 53, 58, 85, 67]). Il apparaît dans notre cas que l'utilisation d'une telle valeur échoue à reproduire les résultats expérimentaux.

3.3.2 Comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation

Nous pouvons dans un premier temps constater au vu de la figure 3.4 que la simulation reproduit plutôt bien l'évolution temporelle du signal, et ce pour chaque courbe présentée. Quelques écarts par rapport aux résultats expérimentaux peuvent toutefois être notés. Sur la figure 3.4.a) le pic correspondant à l'effet Kerr de l'impulsion IR est masqué par le signal négatif dû à l'excitation d'électrons par l'impulsion UV. De plus, sur les figures 3.4.c) et d), le signal négatif dû à la présence d'électrons de conduction est lui aussi quelque peu atténué par rapport aux résultats expérimentaux. Insistons : pour autant, ces écarts apparaissent comme relativement mineurs comparativement au rendu global des courbes. S'il est certain que le modèle reproduit bien les résultats expérimentaux de manière qualitative, peut-on pousser la comparaison au niveau quantitatif ? Les déphasages finaux obtenus par simulation sont présentés dans le tableau 3.5, comparons-les à ceux du tableau 3.2. Nous constatons qu'il n'existe qu'un seul cas présentant un désaccord relativement important : le déphasage correspondant à la figure 3.4.b) lorsque les deux impulsions sont présentes. Il est possible que la faible valeur expérimentale (comparativement à la valeur simulée) puisse s'expliquer par une superposition imparfaite des deux faisceaux pompes lors de cette mesure. Toutes les autres valeurs données par la simulation sont en accord avec les valeurs expérimentales. Ceci est d'autant plus remarquable que le modèle se base sur des équations de taux ainsi qu'une description de l'indice de réfraction relativement simples. À la preuve expérimentale de l'existence de l'ionisation par impact s'ajoute ainsi une description

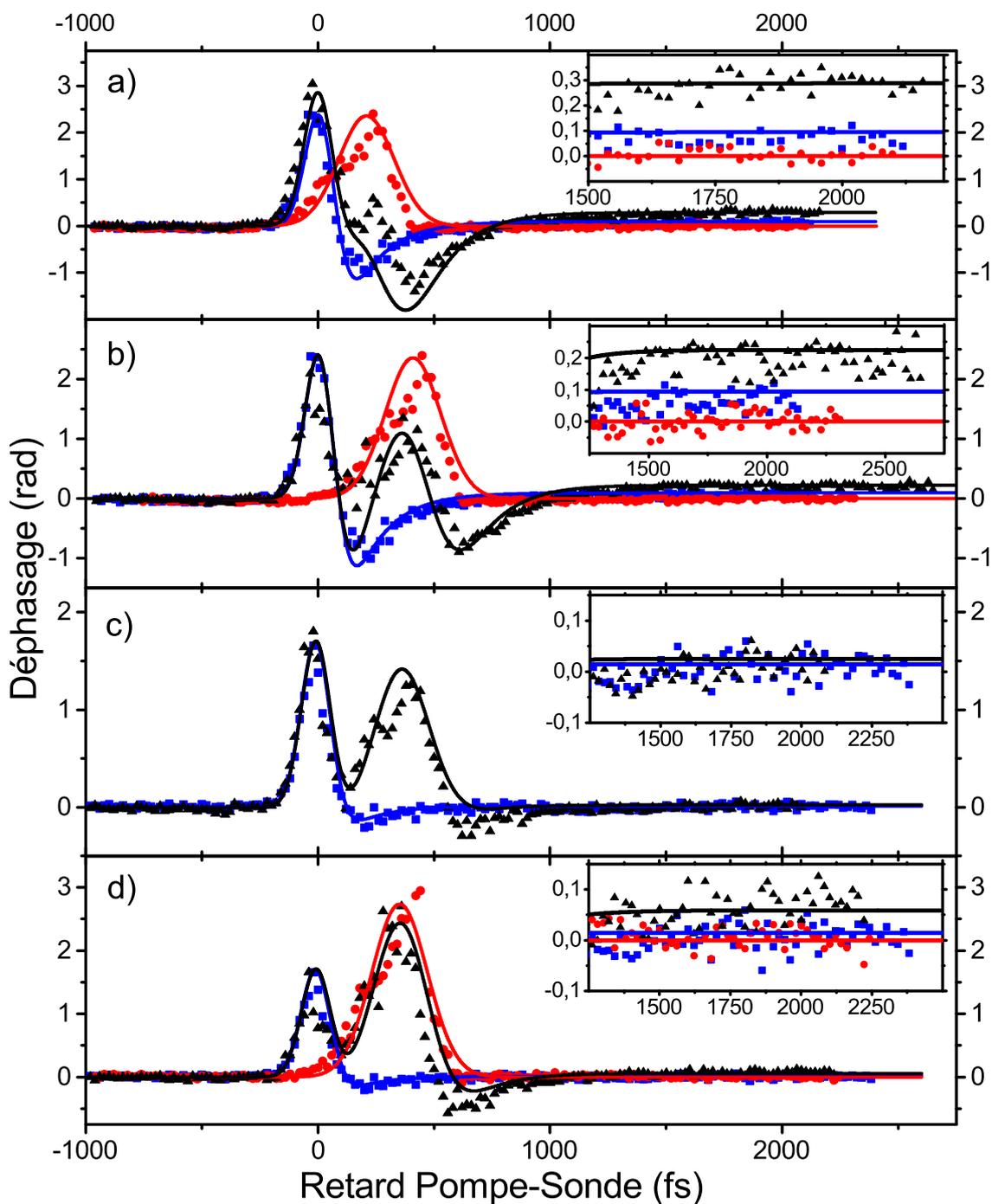


FIGURE 3.4 – Données expérimentales identiques à la figure 3.3 (résumées dans le tableau 3.1). Les simulations correspondantes ont été ajoutées en traits pleins. Les encarts sont des agrandissements de la figure aux temps longs.

	$\Delta\varphi_{UV}$ (rad)	$\Delta\varphi_{IR}$ (rad)	$\Delta\varphi_{UV} + \Delta\varphi_{IR}$ (rad)	$\Delta\varphi_{UV+IR}$ (rad)
a)	0,094	0	0,094	0,288
b)	0,094	0	0,094	0,225
c)	0,015	0	0,015	0,025
d)	0,015	0	0,015	0,059

TABLEAU 3.5 – Valeurs calculées des déphasages finaux pour les quatre conditions expérimentales étudiées.

quantitative du phénomène. À partir des résultats simulés nous pouvons extraire des informations supplémentaires. Il est par exemple intéressant de pouvoir estimer la densité totale de porteurs de charge excités à la fin de l'interaction. C'est ce qui a été représenté en fonction de la position dans le solide en figure 3.5. Nous constatons qu'une grande quantité d'électrons a été excitée durant la première de ces expériences. Il apparaît ainsi qu'à la surface de l'échantillon et au centre des faisceaux pompes la densité d'excitation correspond à 19% des électrons de la bande de valence dans le cas a), 1,9% dans le cas b), 0,1% dans le cas b), et 0,2% dans le cas b).

3.3.3 Contribution de l'ionisation par impact

Puisqu'il s'agit du phénomène que nous nous proposons de mettre en évidence dans ce chapitre, la part des porteurs de charges excités par l'ionisation par impact est également une quantité importante que nous voudrions connaître. Cette dernière est représentée en figure 3.6. Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que l'ionisation par impact n'est négligeable dans aucun des quatre cas présentés ici. Ce processus apparaît au contraire dominant voire largement dominant dans la plupart des cas puisqu'il est le plus important à la surface de l'échantillon et au centre des faisceaux pompes (i.e. là où la concentration de porteurs de charges excités est la plus grande). À cet endroit la proportion de porteurs de charge excités via ionisation par impact atteint respectivement 92%, 88%, 61%, et 85% pour les cas a), b), c) et d). Plus profondément dans l'échantillon cette proportion chute quel que soit la position radiale mais de manière plus marquée au centre des faisceaux pompes. Il s'agit en fait d'une conséquence de la déplétion rapide de la pompe IR. L'intensité de l'impulsion IR chute avec la profondeur dans l'échantillon, donc le chauffage et l'ionisation par impact deviennent de moins en moins importants. Les chiffres que nous venons d'annoncer sont à comparer avec ceux de la section 3.2 que nous avons formulés sur la seule base des signaux de déphasage. Les résultats de simulation présentés ici ainsi que dans la suite révèlent en réalité une situation bien plus complexe. Les contributions des différents processus sont comme nous pouvons le voir sur la figure 3.6 loin d'être homogènes et sont extrêmement changeantes suivant les conditions expérimentales adoptées.

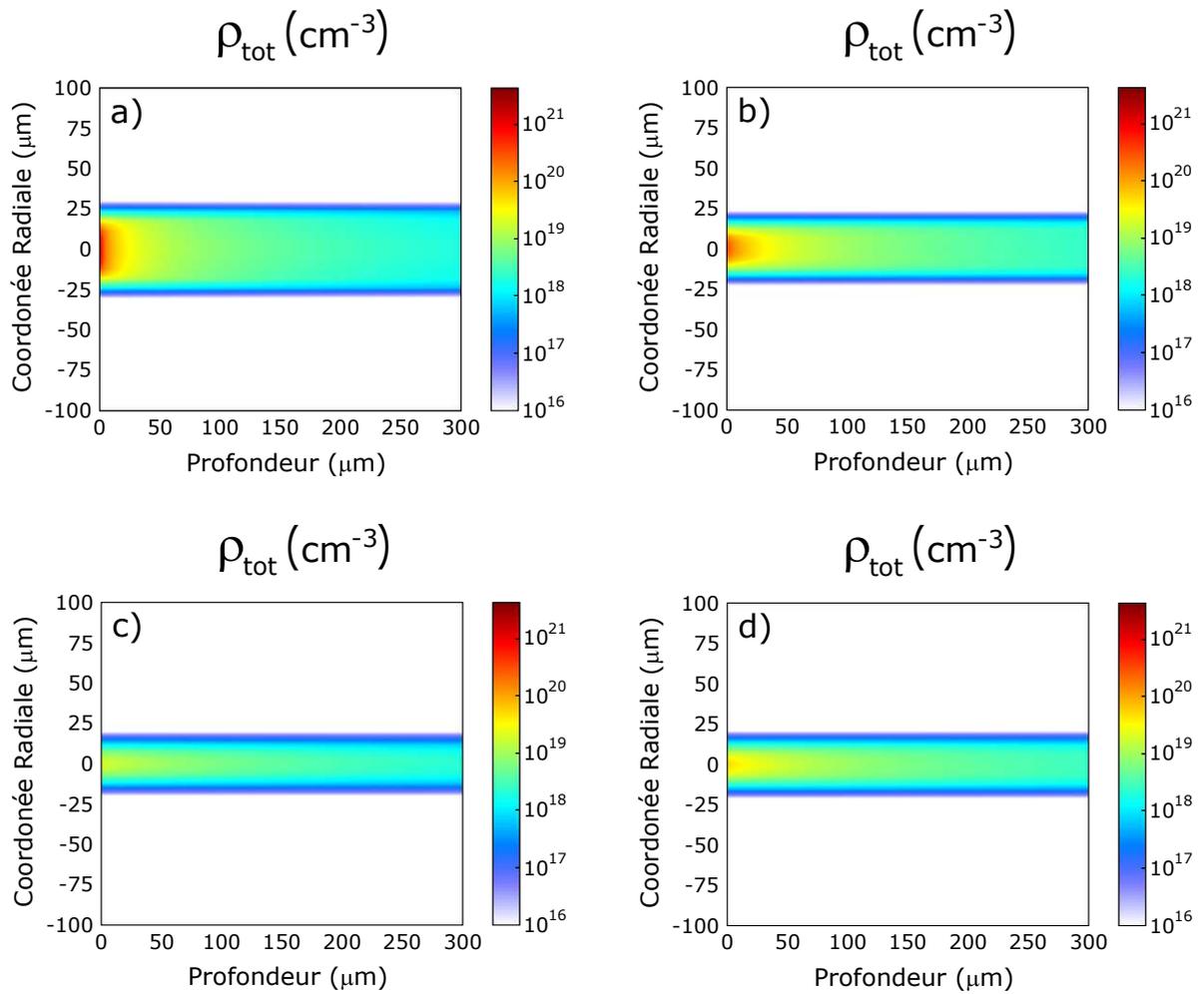


FIGURE 3.5 – Valeurs simulées des densités totales ρ_{tot} de porteurs de charges excités en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.

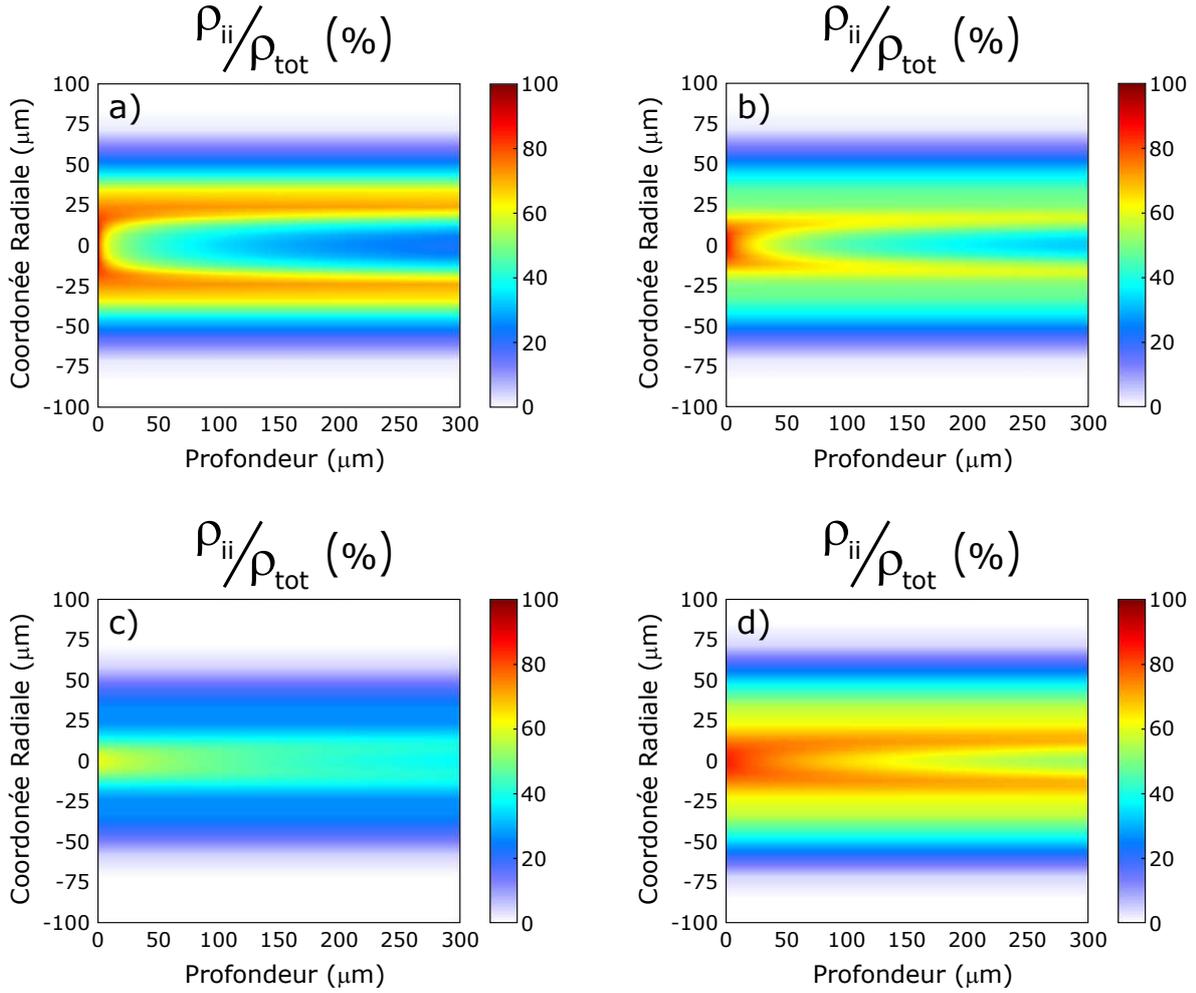


FIGURE 3.6 – Valeurs simulées des proportions ρ_{ii}/ρ_{tot} des densités de porteurs de charges excités par ionisation par impact en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.

3.3.4 Contribution de l'ionisation croisée

Comme nous l'avons dit, pour valider l'interprétation des résultats expérimentaux que nous avons faite dans la section 3.2, il faut pouvoir démontrer que l'ionisation croisée produit une densité d'électrons de conduction négligeable devant celles produites par les autres processus. Ou *a minima*, il s'agit de démontrer que l'augmentation du signal n'est pas entièrement due à de l'ionisation croisée. Si cette hypothèse paraît largement satisfaite à première vue lorsque le retard pompe-pompe est fixé à 380fs , il n'en est pas de même lorsque ce dernier est fixé à 200fs . Il apparaît donc important de donner un argument quantitatif pour être sûr que nous observons bien de l'ionisation par impact. Nous avons donc estimé la section efficace d'ionisation multiphotonique croisée σ_{cross} donnant lieu au dernier terme de l'équation 3.1. Pour effectuer cette estimation, il a fallu exploiter une situation expérimentale pour laquelle nous sommes sûrs d'observer de l'ionisation croisée. C'est le cas de balayages temporels quelque peu différents de ceux que nous avons étudiés pour l'instant. Nous les analyserons en détail

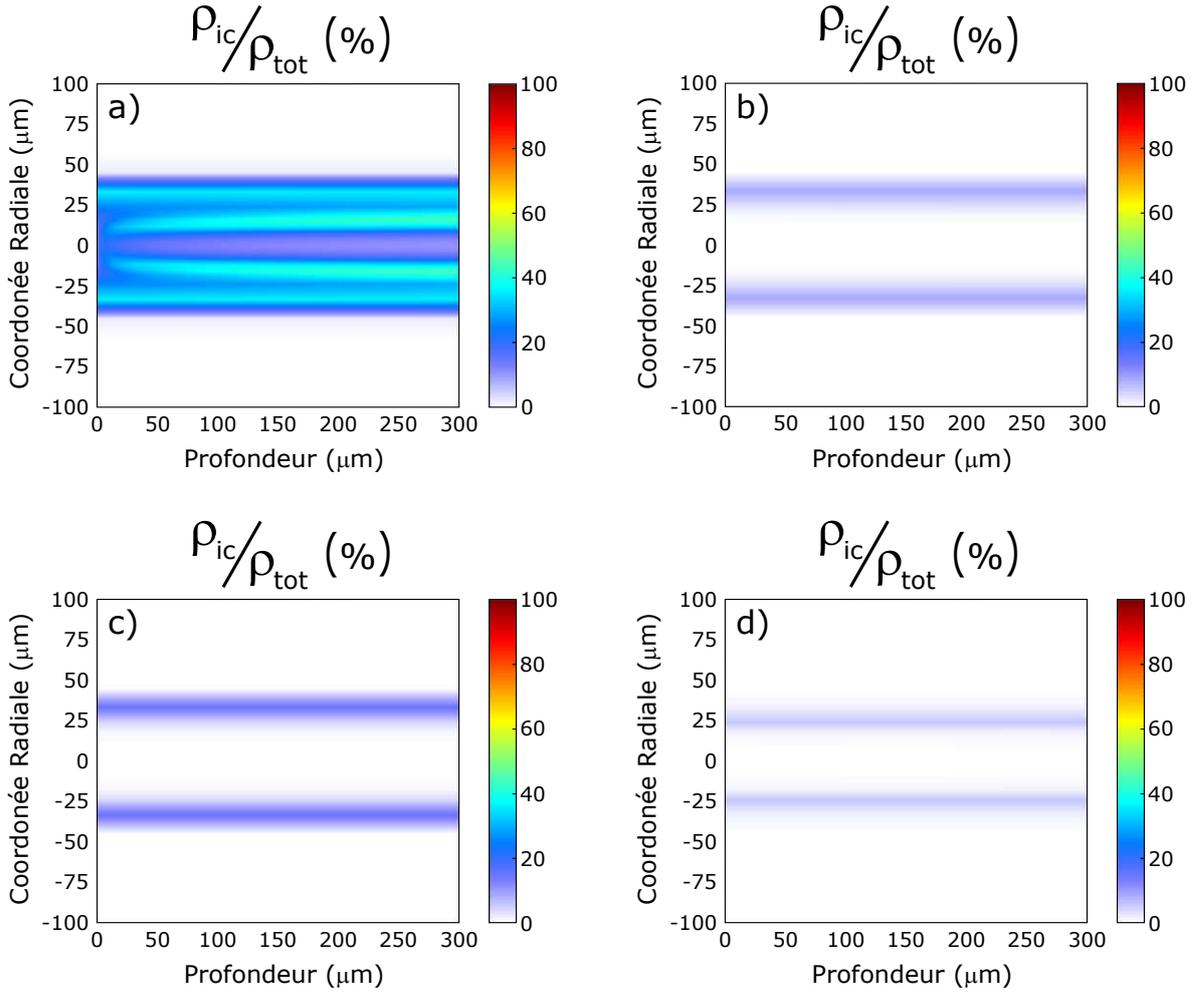


FIGURE 3.7 – Valeurs simulées des proportions ρ_{ic}/ρ_{tot} des densités de porteurs de charges excités par ionisation croisée en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.

dans la section 3.4.

Pour l'instant, notons simplement que lorsque le retard pompe-pompe vaut 380fs , l'ionisation croisée est bien un phénomène négligeable. Sur les trois cas correspondants, la proportion de porteurs de charges excités par ce processus ne dépasse jamais 1% de la densité d'excitation totale quand celle-ci est supérieure à 10^{17}cm^{-3} . Lorsque le retard pompe-pompe vaut 200fs , les choses sont un peu différentes : cette proportion est toujours inférieure à celle des électrons excités via ionisation par impact, mais elle n'est plus du tout négligeable. Elle devient même comparable à la proportion de porteurs de charges excités par ionisation multiphotonique (cf Annexe A) en dépassant les 30% dans des zones d'excitation intense. Il apparaît donc important de prendre en compte ce phénomène dès lors qu'il existe un léger recouvrement temporel des deux impulsions pompes (dans le cas qui nous intéresse, lorsque $\tau_{pompe-pompe} < 300\text{fs}$).

3.4 Balayages temporels pompe-pompe

L'étude menée précédemment a été effectuée pour des configurations expérimentales bien particulières. De façon à apprécier les choses de manière plus systématique, il convient de modifier légèrement le montage expérimental. Cette fois-ci, le balayage s'effectue sur le retard pompe-pompe, le retard entre la pompe UV et la sonde étant fixé à $2,5\text{ps}$ comme indiqué sur la figure 3.8. Une partie des deux faisceaux pompe est prélevée via une lame semi-réfléchissante. Cette partie est dirigée vers un cristal de BBO dans lequel s'opère un mélange à trois ondes. Lorsque les deux impulsions pompes sont synchronisées, un signal à l'harmonique troisième est donc généré. Les trois longueurs d'onde sont ensuite séparées via un prisme et le signal à la troisième harmonique est mesuré par une photodiode. Il est ainsi possible de mesurer la fonction d'intercorrélation des deux impulsions pompes et de déterminer précisément leur coïncidence temporelle. Cette mesure est tracée en points verts sur les figures 3.9. a), b) et c).

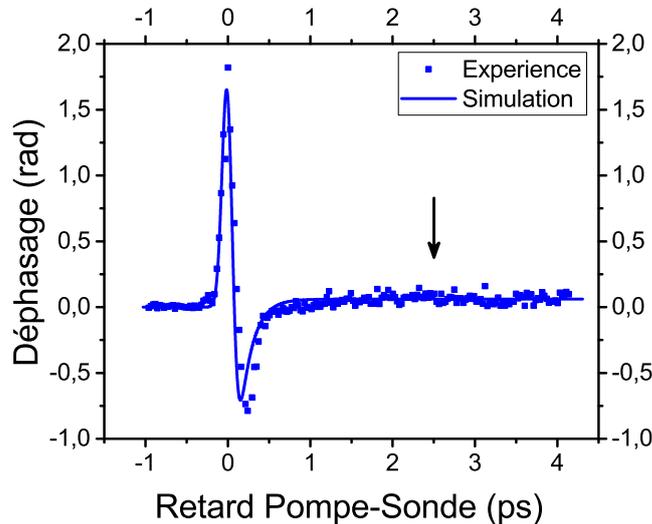


FIGURE 3.8 – Mesure et simulation du déphasage induit par la pompe UV seule (105fs , $1,12\text{J}/\text{cm}^2$) utilisée pour produire la figure 3.9. La flèche noire indique la position temporelle fixe de la sonde par rapport à la pompe UV dans le cadre de la figure 3.9. Données expérimentales issues de [16].

Ces balayages pompe-pompe ont été réalisés à une intensité de pompe UV constante et pour trois intensités croissantes de la pompe IR. Expliquons l'évolution générale du signal en fonction du retard pompe-pompe. Un premier pic apparaît autour de la coïncidence temporelle des deux pompes. Pour ce qui est des retards négatifs, ce pic se superpose assez bien avec la fonction d'intercorrélation dont nous avons parlé. Nous pouvons donc d'ores et déjà affirmer que la hausse du signal observée est en partie due à de l'excitation croisée. Vient ensuite une décroissance lente (comparée à celle de la fonction d'intercorrélation) du signal. Cette décroissance est la signature de l'ionisation par impact : les impulsions pompes ne sont plus superposées temporellement mais le signal est toujours plus grand que la somme des signaux dus aux deux pompes seules. Aux retards plus grands, un plateau apparaît, les électrons excités par la pompe UV

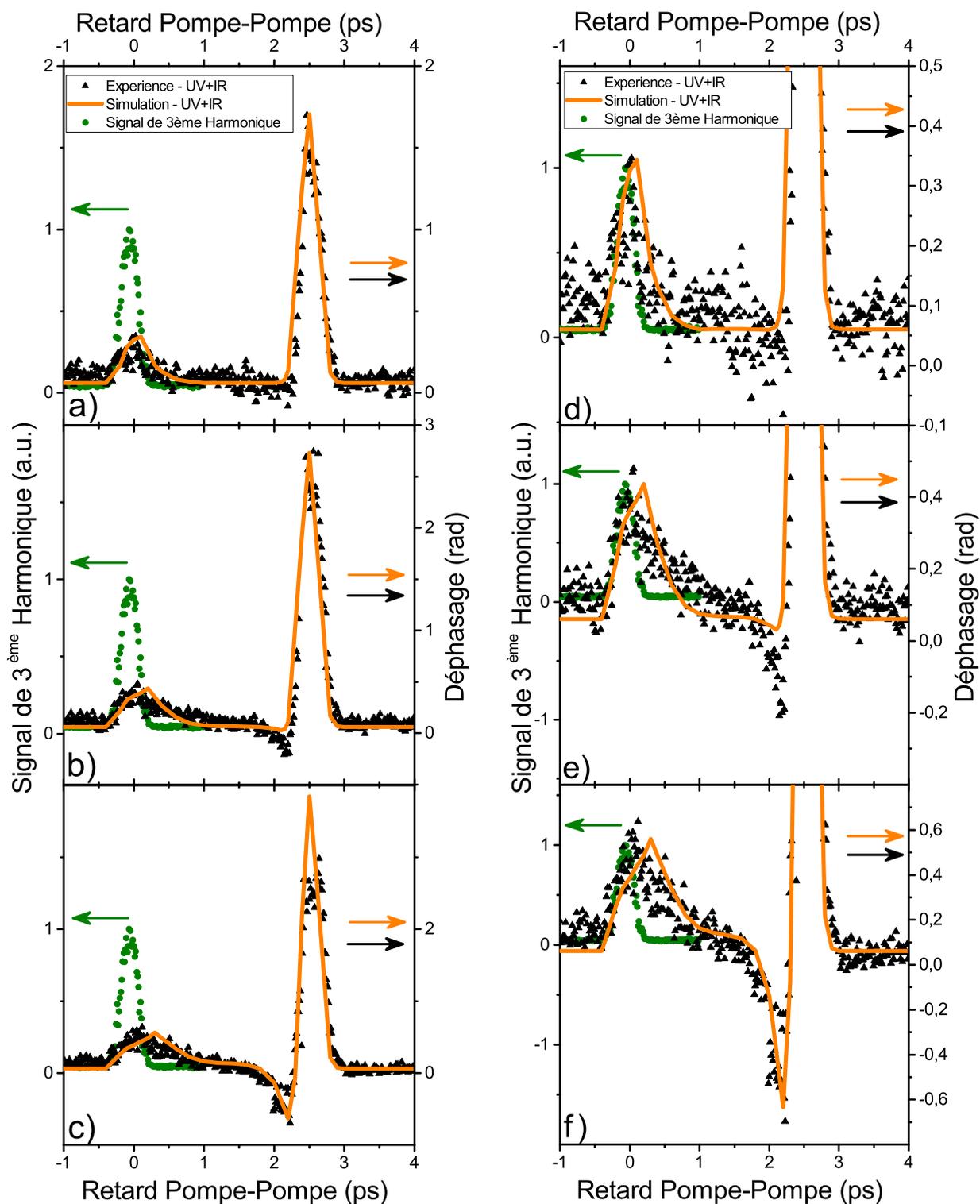


FIGURE 3.9 – Mesure de déphasages dans le cas des balayages temporels pompe-pompe. Le retard pompe UV - sonde est fixé à 2,5ps comme indiqué sur la figure 3.8. Les caractéristiques de l'impulsion UV sont les mêmes pour toutes les figures (105 fs , $1, 12 \text{ J/cm}^2$). Les expositions énergétiques de l'impulsion IR (260 fs) sont a) $1, 3 \text{ J/cm}^2$, b) $2, 13 \text{ J/cm}^2$ et c) $3, 13 \text{ J/cm}^2$. Les figures c), d) et e) sont les zooms respectifs des figures a), b) et c). Données expérimentales issues de [16].

ont quasiment tous relaxé sous forme de STE et l'impulsion IR ne peut plus provoquer d'ionisation par impact via des électrons déjà présents dans la bande de conduction : le signal stagne. Dans le cas des figures 3.9b) et c), la chute du signal s'explique par le dépiégeage de ces électrons par la pompe IR et le deuxième pic, par l'effet Kerr qu'elle cause. Après l'effet Kerr de la pompe IR, le signal n'évolue plus. Ceci est normal puisqu'aux retards pompe-pompe longs, le solide est sondé bien après le passage de la pompe UV mais avant le passage de la pompe IR. Tous les électrons excités par la première pompe ont ainsi pu relaxer sous forme de STE.

Les paramètres utilisés pour la simulation de ces mesures expérimentales sont les mêmes que précédemment (cf Tableau 3.1). Les section efficaces d'ionisation croisée et de dépiégeage des STE par l'impulsion IR ont d'ailleurs été fixées à l'aide de ces courbes expérimentales. Remarquons que quelques différences apparaissent entre résultats expérimentaux et simulation. Le signal de dépiégeage est par exemple sous-estimé dans le cas de la figure 3.9e). Ayant à l'esprit que chacun des points de ces trois courbes correspond à une dynamique d'excitation/relaxation différente dont nous ne voyons le résultat qu'à un retard pompe UV-sonde donné, soulignons tout de même que le modèle présenté reproduit dans l'ensemble plutôt bien les résultats expérimentaux.

De manière analogue à ce que nous avons présenté précédemment nous pouvons calculer l'évolution des contributions de chacun des processus en fonction du retard pompe-pompe pour ces trois configurations. De façon à présenter les choses de manière synthétique, la proportion de porteurs de charge excités par un processus donné a été calculée de deux manières différentes. Deux séries de courbes présentent les contributions relatives des différents processus à la densité d'excitation totale (figure 3.10) ainsi que leurs valeurs absolues (figure 3.12) à la surface de l'échantillon au centre des impulsions. Les deux séries de courbes suivantes (figures 3.11 et 3.13) présentent les mêmes résultats mais moyennés sur un volume cylindrique colinéaire à la direction de propagation des impulsions pompes. Les dimensions de ce volume sont $100\mu m$ de profondeur à partir de la surface de l'échantillon et $22\mu m$ de rayon, soit la largeur à mi-hauteur de l'impulsion UV. Ceci a pour objectif d'attirer une fois de plus l'attention du lecteur sur le caractère inhomogène de ces processus d'excitation tout en présentant une vision utile à l'analyse de deux types d'expériences bien distinctes : les études de surface ainsi que dans le volume d'un solide irradié.

Il est cependant possible d'effectuer quelques remarques qualitatives applicables à tous les cas présentés ici. L'allure générale des courbes du couple de figures 3.10 et 3.11 présentant les contributions relatives de chaque processus en surface et dans le volume, est globalement la même. La contribution relative de l'ionisation croisée forme un pic correspondant approximativement au recouvrement temporel des deux impulsions. Notons tout de même que son maximum n'est pas atteint pour une synchronisation parfaite des deux impulsions pompes mais pour une avance d'environ $150 - 250 fs$ de l'impulsion UV sur l'IR. Ceci est dû à une compétition s'opérant entre l'ionisation croisée et l'ionisation par impact. La contribution relative de l'ionisation multiphotonique atteint quant à elle un large minimum lorsque les impulsions pompes sont synchronisées pour ensuite évoluer vers une valeur stationnaire aux grands retards pompe-pompe.

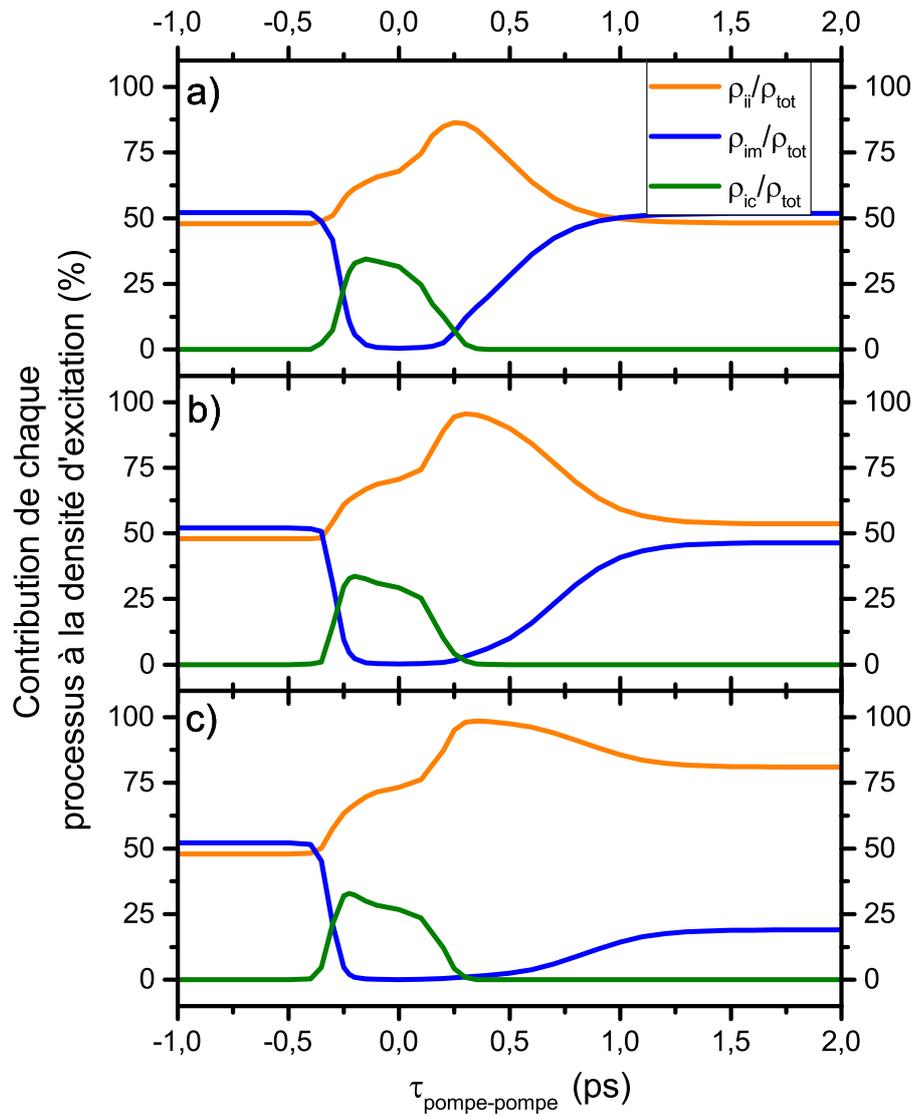


FIGURE 3.10 – Simulation des proportions des densités de porteurs de charges excités par chaque processus à la surface de l'échantillon. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles de la figure 3.9.

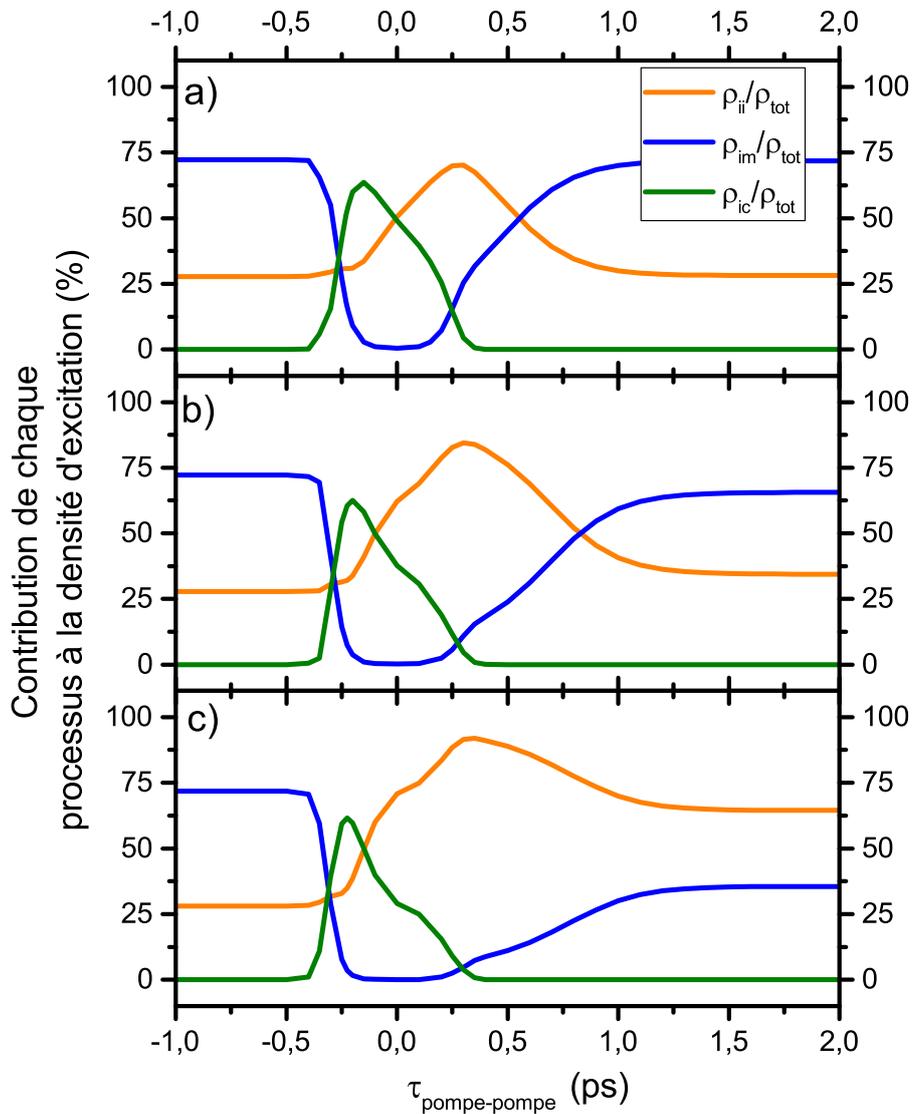


FIGURE 3.11 – Simulation des proportions des densités de porteurs de charges excités par chaque processus dans un volume cylindrique colinéaire à la direction de propagation des impulsions pompe de rayon $22\mu m$ et de profondeur $100\mu m$. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles de la figure 3.9.

Ajoutons que cette contribution est presque intégralement due à la pompe UV et ce, pour les trois intensités de la pompe IR. Enfin, l'ionisation par impact apparaît largement prépondérante sur une large gamme de retard, atteignant un maximum vers $\tau_{pompe-pompe} \approx 250 - 350 fs$ avant de prendre, elle aussi, une valeur stationnaire aux grands retards. Il existe toutefois des différences notables entre ces différents jeux de courbes :

- Tout d'abord il existe une différence entre les valeurs stationnaires prises aux retards longs par les proportions d'ionisations par impact et multiphotoniques. Conformément à l'intuition, plus l'intensité de l'impulsion IR est grande plus l'ionisation par impact devient prépondérante au détriment de l'ionisation multiphotonique. A très basse intensité IR, il n'y a pas de dépiégeage et donc pas d'électrons dans la bande de conduction, les valeurs stationnaires aux retards longs sont les mêmes que celles aux retards négatifs. Plus l'intensité augmente plus le dépiégeage est efficace, et du même coup, plus l'ionisation par impact est importante. La différence de signal entre les deux valeurs stationnaires aux extrémités de chaque courbe est ainsi due à la multiplication par avalanche des électrons dépiégés. A l'intensité IR la plus forte, cette association de phénomènes est tellement efficace que les proportions s'inversent par rapport aux niveaux atteints aux retard pompe-pompe négatifs. Il est difficile d'affirmer si cette tendance s'inverse à partir d'un certain seuil d'intensité de la pompe IR ou non. Des simulations analogues à celle que nous venons de présenter ont été effectuées et semblent montrer que cette tendance se poursuit. Toutefois ces résultats sont à prendre avec précaution car les intensités utilisées sont largement au-dessus des seuils de dommage du matériau. Nous atteignons ainsi un régime dans lequel la quasi-totalité des électrons de valence sont excités. Pour l'auteur, il semble que ce régime se situe au-delà du domaine de validité du modèle simple utilisé ici. Voilà pourquoi ces résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit. Enfin, la croissance de la contribution relative de l'ionisation par impact avec l'intensité IR est d'autant plus importante que l'on considère une zone proche de la surface, c'est à dire là où la densité d'excitation est la plus élevée. Ceci est dû à la déplétion de la pompe IR durant sa propagation dans l'échantillon.
- La plus frappante des différences est sans doute l'évolution de la largeur temporelle de la fenêtre durant laquelle l'ionisation par impact est largement dominante. Celle-ci est d'autant plus grande que la pompe IR est intense. Ceci s'explique simplement par l'association de deux phénomènes : l'efficacité accrue du dépiégeage ainsi que du chauffage des électrons lorsque l'intensité de la pompe IR augmente. Cette fenêtre temporelle est d'autant plus étroite que la zone observée est proche de la surface de l'échantillon. Là encore, il s'agit d'une conséquence de la déplétion de la pompe IR avec la profondeur de propagation dans le solide.
- Le retard pompe-pompe pour lequel l'ionisation par impact joue le rôle le plus important se déplace de $250 fs$ pour l'intensité IR la plus faible, à $350 fs$ pour l'intensité IR plus importante. Cette gamme temporelle correspond approximativement à l'optimum que nous visions initialement : le retard pour lequel les électrons ont été excités par la pompe UV et sont encore nombreux à ne pas avoir relaxé sous forme d'excitons. Le déplacement de ce maximum s'explique par le fait que plus l'impulsion IR est intense, plus le chauffage des électrons de

conduction et le dépiégeage des électrons sous forme de STE sont efficaces. En d'autres termes, plus l'impulsion IR est intense, moins la densité d'électrons de conduction doit être importante au départ pour que l'ionisation par impact soit efficace. Il semble que le retard pompe-pompe correspondant à ce maximum ne change pas, que l'on regarde à la surface de l'échantillon ou dans le volume.

- Enfin, lorsque l'impulsion UV précède largement l'impulsion IR, les contributions de l'ionisation par impact et l'ionisation multiphotonique sont radicalement différentes à la surface et dans le volume de l'échantillon. L'excitation dans ce domaine est quasi-entièrement due à la pompe UV. Il apparaît ainsi, que malgré sa courte durée, cette dernière provoque également de l'ionisation par impact. Cette différence est donc cette fois-ci due à la déplétion de la pompe UV : profondément dans le solide, cette dernière ne dispose plus d'assez d'énergie pour exciter des porteurs de charges puis les chauffer efficacement.

Concernant les figures 3.12 et 3.13, peu de différences sont à noter entre les allures des différentes courbes. En revanche, un écart énorme (plus d'un ordre de grandeur) existe entre les valeurs absolues de densité d'excitation prises en surface ou moyennées dans le volume. Un point important à noter est également le retard temporel pour lequel la densité d'excitation totale est la plus importante. Celui-ci évolue d'environ $50fs$ pour l'intensité IR la plus faible, à $150fs$ pour la plus forte et ne semble pas dépendre de la zone d'étude. Ainsi, le maximum de densité d'excitation ne se trouve pas au même retard pompe-pompe que le maximum d'importance relative (ou absolue) de l'ionisation par impact. En d'autres termes, optimiser une configuration expérimentale pour déclencher le maximum d'ionisation par impact ne revient pas au même que de l'optimiser pour obtenir la plus grande densité d'excitation totale.

Résumant ce que nous venons d'exposer, nous pouvons déduire plusieurs consignes pour mettre en évidence l'effet d'ionisation par impact dans SiO_2 de la manière la plus spectaculaire possible. Il convient pour ce faire d'utiliser une impulsion IR suffisamment intense dans une gamme de retard pompe-pompe allant de $250fs$ à $350fs$ suivant l'intensité de la pompe IR. Notons que cette fenêtre est plus étroite si tout le volume d'excitation doit être pris en compte comme c'est le cas pour l'expérience utilisée ici. De surcroît, selon les résultats de simulations présentés, un effet plus important est attendu par l'étude de la surface de l'échantillon (comme dans le cas de mesures de réflectivité par exemple). Aucune étude systématique expérimentale détaillant l'influence de la durée ou de l'intensité de l'impulsion UV sur le résultat final n'a été menée. Il apparaît en revanche clair que pour pouvoir distinguer la contribution des différents effets, celle-ci ne doit être ni trop intense ni trop longue. Il s'agit ici, conformément à l'approche décrite dans la section 3.1 d'ioniser une densité détectable d'atomes dans le solide tout en chauffant le moins possible les électrons de conduction générés.

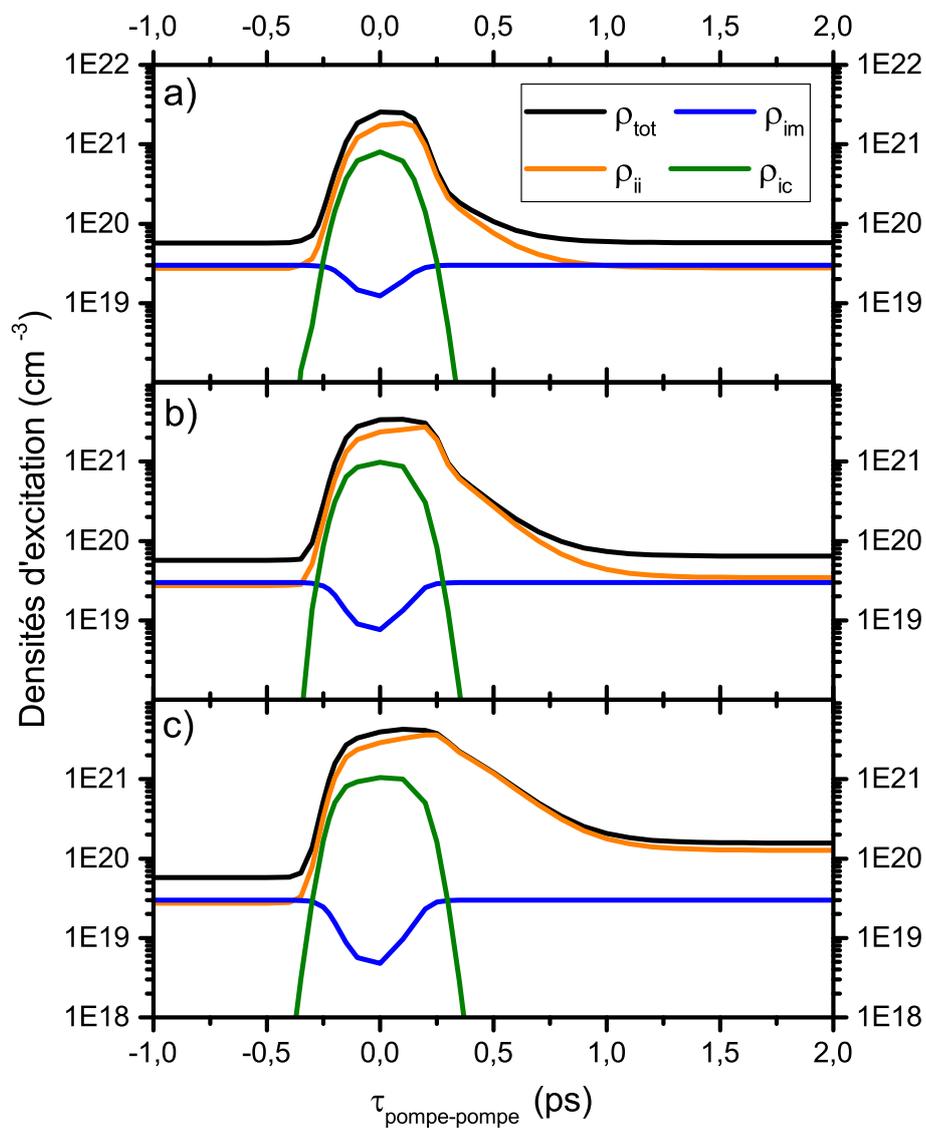


FIGURE 3.12 – Simulation des densités de porteurs de charges excités par chaque processus à la surface de l'échantillon. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles de la figure 3.9.

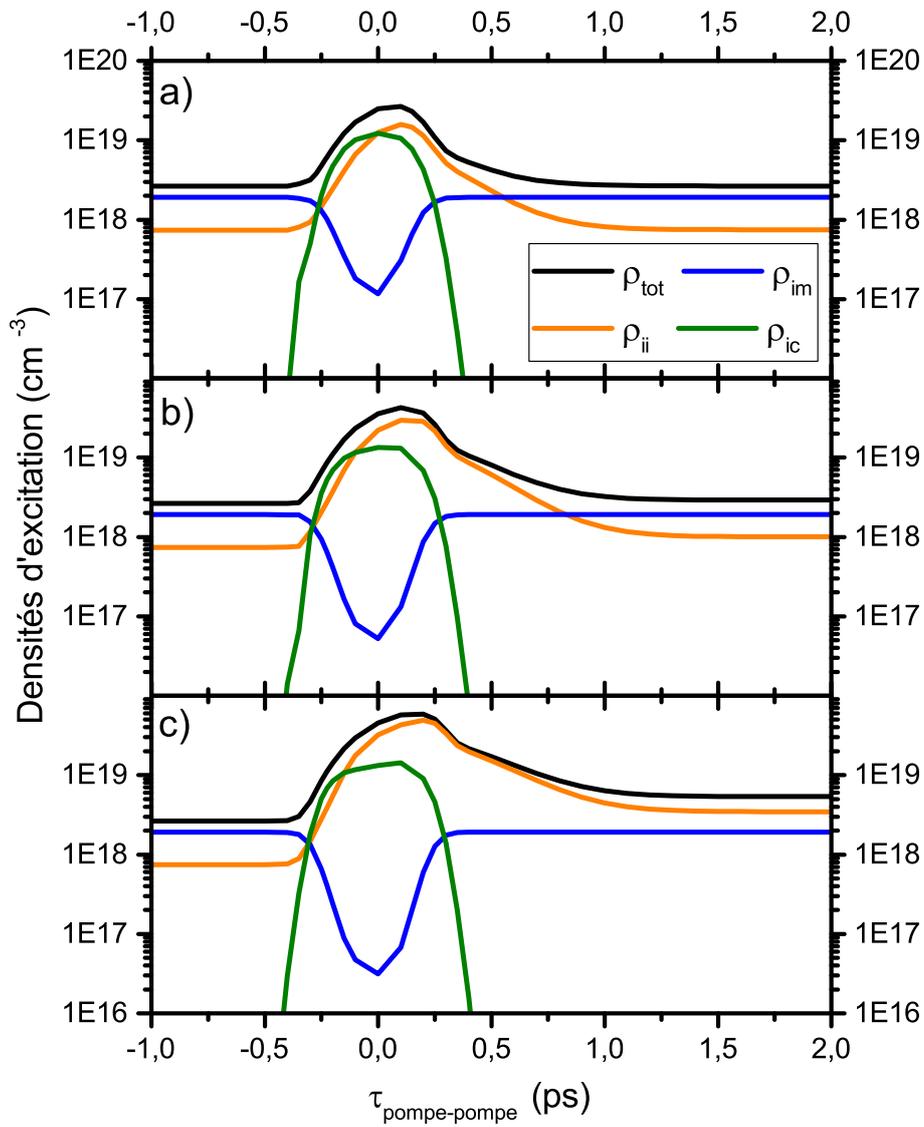


FIGURE 3.13 – Simulation des densités de porteurs de charges excités par chaque processus dans un volume cylindrique colinéaire à la direction de propagation des impulsions pompe de rayon $22\mu m$ et de profondeur $100\mu m$. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles de la figure 3.9.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés plusieurs résultats impliquant l'irradiation d'un échantillon de SiO_2 par une séquence de deux impulsions. Tout d'abord, le montage expérimental a été utilisé dans le cadre d'une expérience double pompe - sonde, le retard pompe-pompe étant fixé. Quatre configurations expérimentales ont ainsi pu être testées impliquant la variation de ce retard ainsi que des énergies des différentes impulsions pompes. Dans un second temps, le montage expérimental a été modifié pour permettre une visualisation originale de la dynamique à l'œuvre : il s'agissait alors de fixer le retard entre la pompe UV et la sonde et de faire varier le retard pompe-pompe. Cette investigation a été menée pour des énergies de pompe IR croissantes. Tous ces résultats expérimentaux ont pu être reproduits via la modélisation de l'expérience basée sur des équations de taux multiples. Ces équations prennent en compte la promotion d'électrons de valence en électrons de conduction par ionisation multiphotonique, le chauffage des électrons de conduction ainsi créés, l'ionisation par impact, la relaxation des électrons de conduction sous forme de STE et la réexcitation de ces STE par un autre processus multiphotonique. L'indice de réfraction a quant à lui été calculé via le modèle de Drude. L'association de ces résultats expérimentaux et de leur modélisation a permis d'effectuer plusieurs avancées :

- Tout d'abord, à la connaissance de l'auteur, il s'agit de la première preuve expérimentale directe de l'existence de l'ionisation par impact dans SiO_2 . Ces résultats expérimentaux étaient déjà présents dans [16] et ont, pour une faible partie d'entre eux (uniquement la figure 3.3.a)) déjà été publiés dans [110]. Toutefois, à cette preuve expérimentale vient s'ajouter une analyse quantitative des résultats en question ainsi que leur modélisation par simulation informatique. Ce travail a quant à lui été effectué par l'auteur du présent manuscrit et permet une description dynamique complète des processus en cours lors des expériences.
- Grâce à ce travail de modélisation, nous avons pu discriminer de manière quantitative les contributions de chacun des processus d'excitation. Nous avons à cette occasion pu souligner le caractère indispensable de ladite modélisation pour effectuer cette tâche. Et ce, alors même que les expériences présentées dans ce chapitre ont été spécialement conçues pour faciliter ce travail. Ce chapitre s'inscrit donc pleinement dans un débat sur l'importance relative de l'ionisation par impact qui dure depuis longtemps déjà (voir par exemple [111, 108, 61, 84, 54]).
- Les résultats de modélisation présentés ici ont par ailleurs permis de mettre en évidence certaines conditions expérimentales favorisant l'importance de l'ionisation par impact par rapport aux autres processus d'excitation dans un solide diélectrique.

Un article résumant tous ces résultats est en cours d'écriture.

Notons que comme nous l'avons mentionné au cours du chapitre, des investigations expérimentales supplémentaires ont été menées sur d'autres solides : $NaCl$, Al_2O_3 et MgO . Des conclusions similaires peuvent être obtenues sur $NaCl$ mais aucune signature de l'ionisation par impact n'a pu être mise en évidence dans les deux autres diélectriques malgré une exploration extensive de différentes conditions expérimentales. Ceci

suggère *a minima* que la section efficace d'ionisation par impact dépend du matériau et que sa valeur devrait être très basse dans les cas de Al_2O_3 et MgO comparativement à celle dans SiO_2 et $NaCl$. La raison de cette différence demeure une question ouverte. Toutefois certaines pistes de réflexion peuvent être mentionnées. Une des différences majeures entre d'un côté le chlorure de sodium et le quartz cristallins et de l'autre le saphir et l'oxyde de magnésium est la présence ou l'absence de STE localisés¹. Il semble ainsi exister une corrélation entre la capacité qu'ont les électrons de conduction à relaxer sous forme d'excitons auto-piégés très localisés dans un matériau et l'importance relative de l'ionisation par impact lors de l'irradiation de ce matériau. Une manière de tester cette hypothèse serait d'effectuer les mêmes expériences avec d'autres solides pour voir si la corrélation se confirme.

Enfin, pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène d'ionisation par impact, une étude plus systématique apparaît nécessaire. Par exemple, les expériences de balayages pompe-pompe pourraient être utilisées avantageusement pour observer l'influence de plusieurs paramètres dont nous n'avons pas parlé ici comme l'énergie de la pompe UV ou encore la durée de la pompe IR. En effet, dès lors qu'une intensité suffisante permet le dépiégeage des STE, une impulsion IR longue (de l'ordre de ou supérieure à la ps) pourrait tout à fait produire de l'ionisation par impact de manière spectaculaire.

1. Il existe des STE dans Al_2O_3 comme nous allons le voir dans le chapitre suivant mais ceux-ci sont fortement délocalisés

Chapitre 4

Absorption à un photon dans la bande conduction et relaxation d'un diélectrique excité

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à deux phénomènes ayant lieu dans un diélectrique excité par une impulsion laser femtoseconde. Nous l'avons dit, lors de l'excitation du solide, les électrons de valence peuvent être promus en électrons de conduction. Il leur est alors possible d'absorber des photons visibles un à un car ils se situent dans un continuum d'états libres d'une largeur énergétique de plusieurs eV . Une première question que nous pouvons poser est celle de l'efficacité de ce processus. En particulier, cette efficacité dépend-elle de la longueur d'onde, et si oui, de quelle manière ? Selon le modèle de Drude, la section efficace de cette absorption doit suivre une loi en $1/(1 + \omega^2\tau^2)$ [107]. Nous verrons si cette loi est vérifiée par les mesures expérimentales. Une fois dans la bande de conduction, les électrons peuvent relaxer sous différentes formes. Dans le quartz (SiO_2), il a été prouvé que les électrons relaxent sous forme d'excitons auto-piégés (STE) avec un temps caractéristique relativement court : $150fs$. D'autres expériences ont été menées sur une large variété de solides, tels que $NaCl$ ou KBr pour ne citer qu'eux. Elles offrent des conclusions similaires avec des temps caractéristiques de relaxations plus ou moins longs. Toutefois, d'autres diélectriques cristallins, comme l'oxyde de magnésium (MgO) ou le saphir ($\alpha - Al_2O_3$), présentent des temps de relaxation beaucoup plus longs : de l'ordre de la nanoseconde. La dynamique de relaxation correspondante a déjà été étudiée en excitant le solide de façons variées : par des impulsions électroniques [71, 77, 75], des photons dans l'ultraviolet lointain [78] ou encore des ions lourds [112]. Les plus récentes de ces études montrent que cette dynamique de relaxation est complexe et dépend de l'excitation initiale de l'échantillon. Les mécanismes sous-jacents à cette dynamique ne semblent pas clairement établis et ce, pour une raison simple. Leur mise à nu nécessite de bien connaître l'état d'excitation dans lequel se trouve l'échantillon. Ce point apparaît fondamental et est pourtant largement occulté dans les articles que nous venons de citer. De manière à apporter des éléments nouveaux à la compréhension de ce phénomène, nous avons étudié la dynamique de relaxation du saphir cristallin après son excitation

par des impulsions lasers femtosecondes d'intensités variables. Il est ainsi possible de d'observer l'évolution de la dynamique de relaxation avec la densité d'excitation dans le solide. Ce dernier paramètre étant un élément clé dans l'explication des processus à l'œuvre, ces mesures seront appuyées par un modèle analogue à celui que nous avons déjà présenté dans le chapitre 3. Il sera ainsi possible de déterminer précisément la densité d'excitation dans le solide juste après le passage de l'impulsion. Enfin, nous proposerons pour la première fois un mécanisme permettant de rendre compte de la dynamique de relaxation observée.

4.2 Montage expérimental

4.2.1 Présentation du montage

Les résultats expérimentaux exposés dans ce chapitre sont issus d'expériences menées au Laser Research Center de l'Université de Vilnius en Lituanie. Il s'agit d'expériences de spectroscopie d'absorption pompe-sonde résolue en temps dont le montage est schématisé en figure 4.1. Un laser Titane :Saphir commercial (Coherent Libra) est utilisé pour produire les impulsions nécessaires à l'expérience. Il peut délivrer des impulsions à $800nm$ à $1kHz$ de cadence d'une durée atteignant les $30fs$ et contenant une énergie inférieure ou égale à $5mJ$. Ces impulsions sont divisées en deux via une lame séparatrice vers une ligne de pompe et une ligne de sonde. L'intensité et la polarisation de l'impulsion sonde sont ajustées via l'association d'une lame demi-onde ainsi que d'un polariseur. L'énergie d'une impulsion sonde est ainsi de l'ordre de quelques μJ . Cette impulsion est ensuite focalisée via une lentille de $100mm$ de focale sur un cristal de (CaF_2) de façon à générer un continuum dans le domaine visible. Cette impulsion désormais "blanche" passe par une ligne à retard permettant une étude du signal résolue en temps. Elle est ensuite focalisée sur l'échantillon par un miroir parabolique de $150mm$ de focale. L'autre impulsion est focalisée sur un cristal de BBO pour en obtenir la seconde harmonique. Cette impulsion sera la pompe dans la présente expérience. Sa polarisation est maintenue perpendiculaire à celle de la sonde à l'aide d'une lame demi-onde. Elle est ensuite focalisée 10 ou $20mm$ derrière l'échantillon par une lentille de $400mm$ de focale. La largeur à mi-hauteur spatiale de l'impulsion est mesurée *in situ* à l'aide d'une technique "knife-edge" et vaut $203\mu m$. Ce diamètre important est choisi de manière à ce que l'impulsion sonde soit entièrement contenue dans une zone d'excitation approximativement homogène de l'échantillon. La pompe est bloquée après passage dans l'échantillon par un diaphragme. La sonde, quant à elle, passe au travers de ce diaphragme puis par un miroir dichroïque de facteur de transmission supérieur à 70% pour la bande $300 - 750nm$ et de facteur de réflexion supérieur à 95% pour la bande $780 - 820nm$. Ceci permet de couper le signal résiduel de l'impulsion initiale à $800nm$. La sonde est enfin focalisée sur l'entrée d'un spectromètre et son intensité peut être lue via une caméra CCD. La fraction d'intensité ayant été absorbée par le solide excité peut alors être déduite en divisant l'intensité lue en présence et absence de l'impulsion pompe. Il est alors possible de calculer la densité optique induite par irradiation de la pompe :

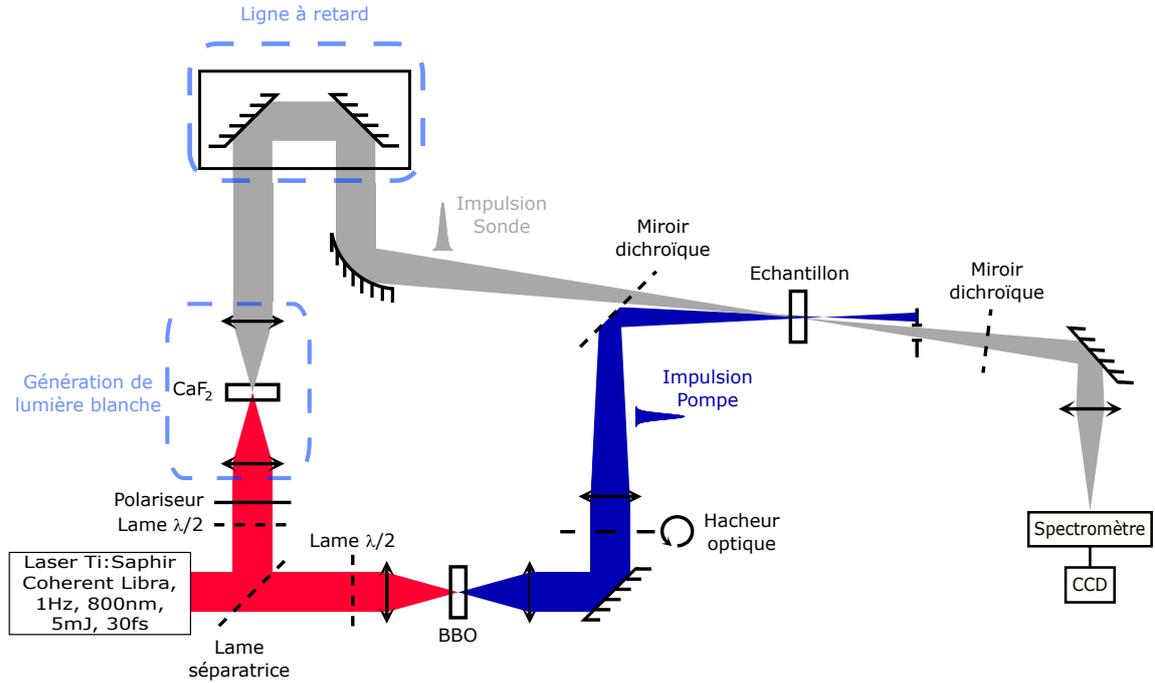


FIGURE 4.1 – Montage de spectrométrie d'absorption pompe-sonde utilisé pour l'étude du chauffage et de la relaxation dans Al_2O_3 .

$$D.O.(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{\mathcal{E}_0(\lambda)}{\mathcal{E}_{exc}(\lambda)} \right) \quad (4.1)$$

où $\mathcal{E}_0(\lambda)$ et $\mathcal{E}_{exc}(\lambda)$ sont respectivement les éclairements sortants de la sonde en l'absence et en présence de pompe à la longueur d'onde λ . C'est ici que le hacheur optique trouve son intérêt : il tourne à $500Hz$ coupant ainsi une impulsion pompe sur deux. Il est démontré dans l'annexe B que cette observable est proportionnelle à la densité d'excitation à faible intensité. Par ailleurs, l'échantillon a été monté sur une plateforme de translation motorisée en constant mouvement. De cette manière, nous évitons qu'un site de l'échantillon soit irradié en continu et donc que des effets d'accumulation viennent perturber la mesure ou encore que le solide lui-même soit endommagé. Nous nous sommes d'ailleurs assuré que cela n'était pas le cas *a posteriori*, en observant les échantillons utilisés au microscope optique. De plus, il a été vérifié après chaque série d'expériences qu'il était possible d'en reproduire les premières mesures. Dans cet état d'esprit nous avons limité l'exposition énergétique des impulsions à $1,24J/cm^2$ restant ainsi en dessous du seuil de dommage du saphir à $30fs$ de durée d'impulsion. L'échantillon quant à lui, est une lame de saphir cristallin ($\alpha - Al_2O_3$) de $10x10x1mm$.

4.2.2 Précision de la mesure

De la même manière que dans le chapitre 2, nous allons analyser les incertitudes de mesures des spectres d'absorption que nous présenterons par la suite. Ces incertitudes ont été calculées à l'aide de la formule 2.33 en analysant une dizaine de fichiers expé-

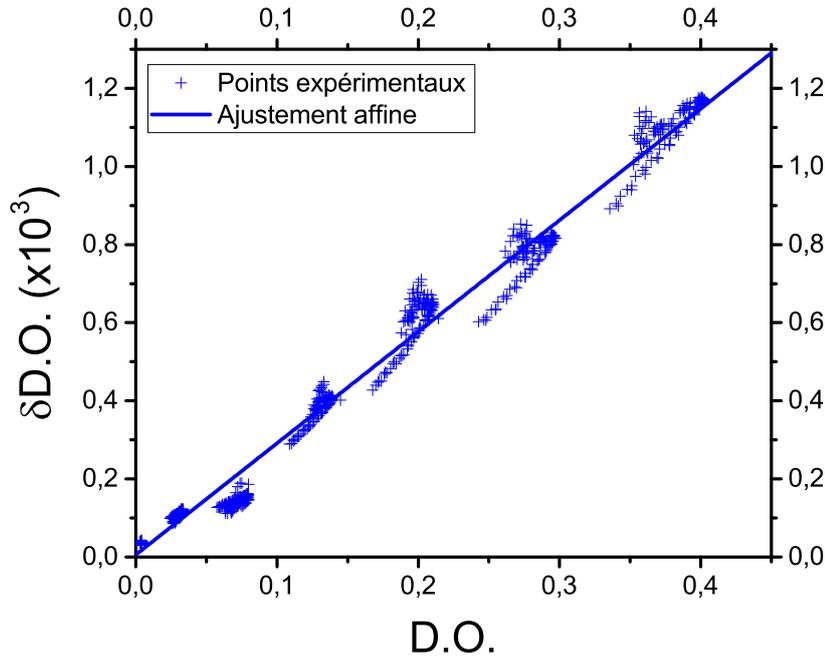


FIGURE 4.2 – Evolution de l'incertitude expérimentale avec la valeur moyenne de la mesure effectuée. L'ajustement correspond au meilleur accord obtenu pour une équation. Le coefficient de corrélation de cet ajustement est $R^2 = 0,989$.

rimementaux correspondant à près de 800 points de mesures. Elles portent sur la densité optique et dépendent de sa valeur moyenne comme le montre la figure 4.2. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer ce résultat : plus la densité optique mesurée est importante, plus l'éclairement incident à la CCD est faible, et donc, plus l'incertitude sur l'éclairement lu est importante. De plus, l'incertitude sur la densité optique croît avec la fluctuation d'intensité de l'impulsion pompe, qui elle, croît avec son énergie. Un ajustement affine a été effectué, il indique :

$$\delta(D.O.) = 2,86 \cdot 10^{-3} \overline{D.O.} + 8,7 \cdot 10^{-6} \quad (4.2)$$

soit une incertitude relative d'environ 0,3%. Comparons cette incertitude à celle que nous avons obtenue dans le cadre l'expérience d'interférométrie fréquentielle. En notant que le terme présent dans le logarithme de l'équation 4.1 est exactement l'observable mesurée (que nous avons appelé un peu abusivement T) dans ce contexte, nous pouvons écrire :

$$\frac{\delta T}{T} = \ln(10) \delta(D.O.) \leq 0,3\% \quad (4.3)$$

La mesure du facteur de transmission relatif de l'échantillon excité est donc bien plus précise en utilisant cette technique expérimentale plutôt que l'interférométrie fréquentielle. En effet, nous avons vu dans le paragraphe 2.3.3 que cette dernière affichait une incertitude relative de l'ordre de 4%.

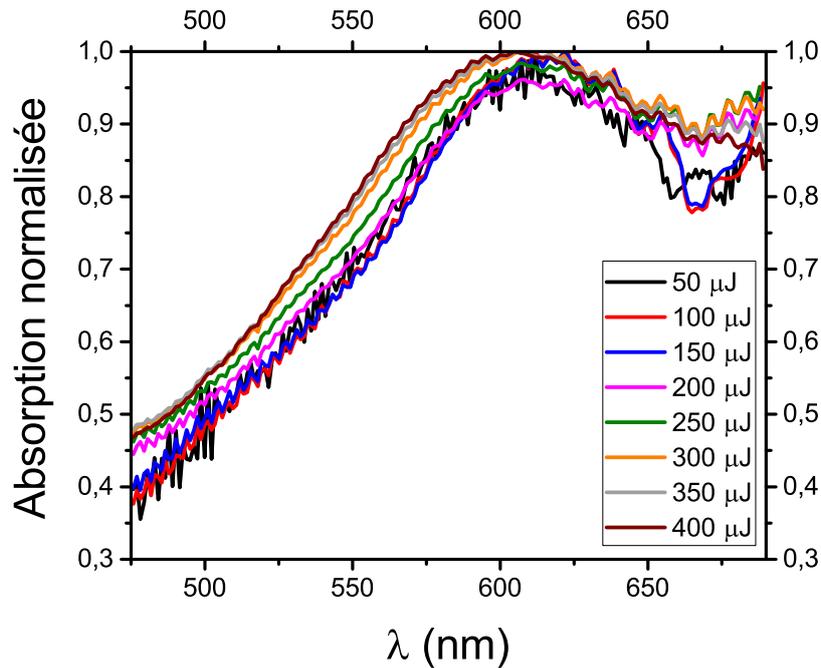


FIGURE 4.3 – Spectres d’absorption normalisés du saphir juste après excitation pour différentes énergies d’impulsions pompes allant de $50\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $107mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Spectres d’absorption

En figure 4.3 ont été tracés les spectres d’absorption normalisés du saphir, juste après excitation et pour des intensités croissantes d’impulsion pompe. Les courbes présentées sont en réalité le résultat d’une moyenne sur une centaine de spectres mesurés de $0,5ps$ à $6ps$ après le passage de l’impulsion pompe. Il a été vérifié qu’à cette échelle de temps, les spectres d’absorption n’évoluent pas de manière détectable, ce qui est en accord avec les conclusions d’autres études (voir par exemple [113], [112] ou [74]). Constatons tout d’abord que ces spectres ont tous la même forme globale, indiquant que la section efficace d’absorption à un photon dans la bande de conduction ne dépend que très peu de l’intensité de la pompe. Ainsi, cette section efficace ne semble pas dépendre (ou très peu) de la densité d’excitation ou encore de la température électronique aux régimes d’intensités utilisés ici. Bien que mesurés sur une gamme de longueurs d’onde moins large, les spectres d’absorption de la figure 4.3 présentent les mêmes tendances que ceux publiés par Koshimizu *et. al.* [75]. Dans cet article il est écrit qu’après excitation par une impulsion électronique de $8ns$ de durée, une large bande d’absorption s’étend de $300nm$ à au moins $800nm$ avec un maximum atteint pour $610nm$. Cette valeur est la même que celle que nous avons obtenue. Faisant echo à un article écrit par Aluker *et. al.* [77], ce pic d’absorption à $610nm$ était alors attribué à l’existence de défauts de Frenkel intrinsèques (transfert d’un cation Al^{3+} d’un site du réseau à une position intersticielle) de courte durée de vie (quelques dizaines de ns). La similitude de

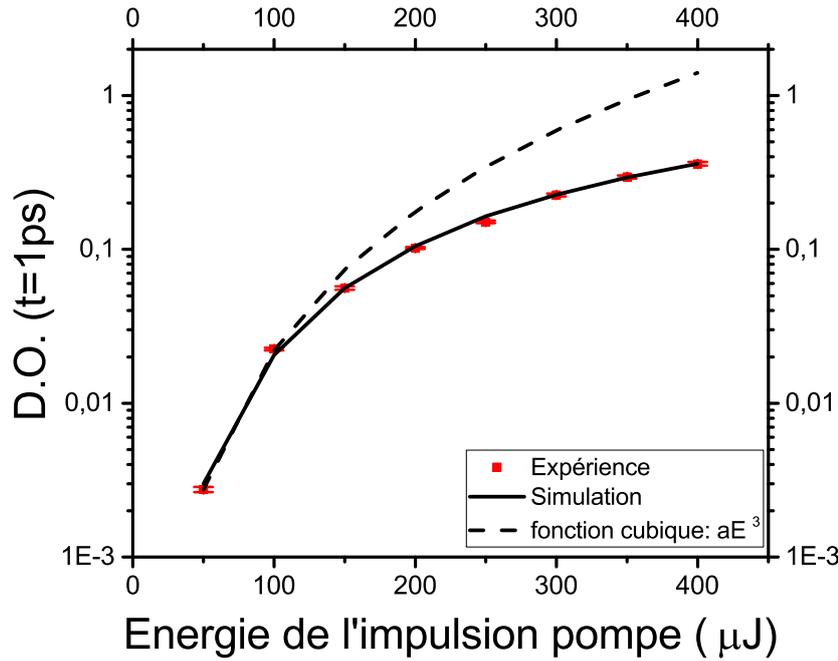


FIGURE 4.4 – Mesures et simulation des densités optiques à $610nm$ juste après excitation du saphir pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $107mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$. La ligne pointillée représente une fonction cubique $f(E) = aE^3$ où E est l'énergie d'impulsion et $a = 2,2 \cdot 10^{-5} \mu J^{-3}$ est un paramètre d'ajustement choisi pour que cette fonction passe par le premier point expérimental.

tous ces résultats, pourtant obtenus avec des sources d'ionisation différentes, semblent indiquer que l'absorption ayant lieu dans le solide excité est en effet intrinsèque. Toutefois, la grande variété de densités d'excitation atteintes dans le cadre de ces expériences (nous y reviendrons dans la section 4.3.3) suggère que l'absorption n'est pas imputable à des états de défauts, trop peu nombreux. Il nous faut donc trouver une autre explication concernant l'existence de ce large pic. Des résultats obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) présentent un écart d'environ $2eV$ entre les deux premières bandes de conduction ($1,54eV$ pour [114], $2,85eV$ pour [115] et $2,57eV$ pour [116]). Le pic d'absorption affiché en figure 4.3 atteignant un maximum pour $2,03eV$, pourrait ainsi être associé à un maximum de probabilité de transition correspondant au passage des électrons excités de la première à la deuxième bande de conduction.

4.3.2 Etude de l'excitation

Nous l'avons dit, avant même d'étudier la relaxation des électrons dans le solide, il est nécessaire de bien connaître l'état d'excitation de ce solide. En figure 4.4 sont représentées les mesures de densités optiques de l'échantillon juste après l'excitation, soit environ $1ps$ après le passage de la pompe. Ces mesures ont été prises à $610nm$, ce qui correspond à la longueur d'onde du maximum observé sur les spectres d'absorption. Ici, l'excitation multiphotonique s'effectue avec trois photons car $\left\lceil \frac{E_g}{\hbar\omega} + 1 \right\rceil = 3$. Nous avons

donc ajouté sur cette figure la courbe que donnerait une dépendance cubique parfaite de la densité optique par rapport à l'énergie de l'impulsion pompe. Cette courbe a été choisie de manière à passer par le premier point expérimental. Comme nous pouvons le voir, les mesures suivent cette tendance à faible intensité, conformément à l'équation B.36. Toutefois, à mesure que l'intensité augmente, l'hypothèse de non-déplétion de la pompe que nous avons appliquée pour obtenir cette équation devient de moins en moins valide. C'est pourquoi, dès $150\mu J$ d'énergie d'impulsion pompe, les mesures décrochent de cette tendance cubique. L'expérience a été modélisée de manière analogue à ce qui a été effectué précédemment : l'indice optique via le modèle de Drude, et l'excitation électronique via des équations de taux multiples :

$$n^2(\vec{r}, t) - 1 = \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \left(\frac{f_{vb} \rho_{vb}(\vec{r}, t)}{\omega_g^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_{vb}} + \frac{f_{ste} \rho_{ste}(\vec{r}, t)}{\omega_{ste}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_{ste}} \right) - \frac{e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{f_{cb} \rho_{cb}(\vec{r}, t)}{\omega^2 + i\omega/\tau_{coll}} + n_2 I \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \rho_{vb} \sigma_n I^n - \sigma_{heat} \frac{I}{h\nu} \rho_1 - W_{relaxation} \quad (4.5)$$

⋮

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sigma_{heat} \frac{I}{h\nu} (\rho_{i-1} - \rho_i) - W_{relaxation} \quad (4.6)$$

⋮

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \sigma_{heat} \frac{I}{h\nu} \rho_{k-1} - W_{relaxation} \quad (4.7)$$

Notons qu'ici l'ionisation par impact a été négligée. Ceci se justifie par les résultats des expériences double pompe menées dans le saphir [16]. Ces résultats sont résumés très brièvement dans la section 3.5. Le terme $W_{relaxation}$ rend compte de la relaxation des porteurs de charge dans le solide et sera discuté par la suite. Disons simplement pour l'instant que ce terme n'intervient que très peu lors de l'excitation car les temps caractéristiques mis en jeu sont très longs devant $1ps$. Les paramètres utilisés sont affichés dans les tableaux 4.1 et 4.2.

Compte-tenu des incertitudes de l'expérience, nous pouvons affirmer que le modèle reproduit quantitativement les mesures expérimentales. Ceci était bien entendu une condition nécessaire pour pouvoir étudier la dynamique de relaxation du solide. Notons qu'en surface de l'échantillon nous retrouvons bien la dépendance en puissance cubique de la densité d'excitation avec l'énergie de l'impulsion pompe. Il existe ainsi plus de deux ordres de grandeurs d'écart entre les densités d'excitation à l'énergie la plus haute et à l'énergie la plus basse. C'est ce que montre la figure 4.5 représentant la densité d'électrons promus dans la bande de conduction au cours de l'interaction en fonction de la profondeur dans l'échantillon sur l'axe du faisceau pompe.

E_{gap} (eV)	8,8
$\rho_{vb,i}$ (cm^{-3})	$2,1 \cdot 10^{22}$
m^*/m_e	0,75
f_{vb}	4,9
f_{cb}	1
f_{ste}	1,30
τ_{coll} (fs)	0,0475
τ_{ste} (fs)	0,8
τ_{vb} (fs)	820
$\hbar\omega_{ste}$ (eV)	2,0

TABLEAU 4.1 – Valeurs des paramètres du matériau utilisées pour effectuer la modélisation des résultats expérimentaux.

	Pompe à 400nm
n	3
σ_n ($m^{2n} \cdot s^{-1} \cdot W^{-n}$)	$1,63 \cdot 10^{-42}$
σ_{heat} (m^2)	$1,3 \cdot 10^{-22}$
n_2 ($cm^2 \cdot W^{-1}$)	$4,0 \cdot 10^{-16}$

TABLEAU 4.2 – Valeurs des paramètres de l'interaction matière-rayonnement utilisées pour effectuer la modélisation des résultats expérimentaux.

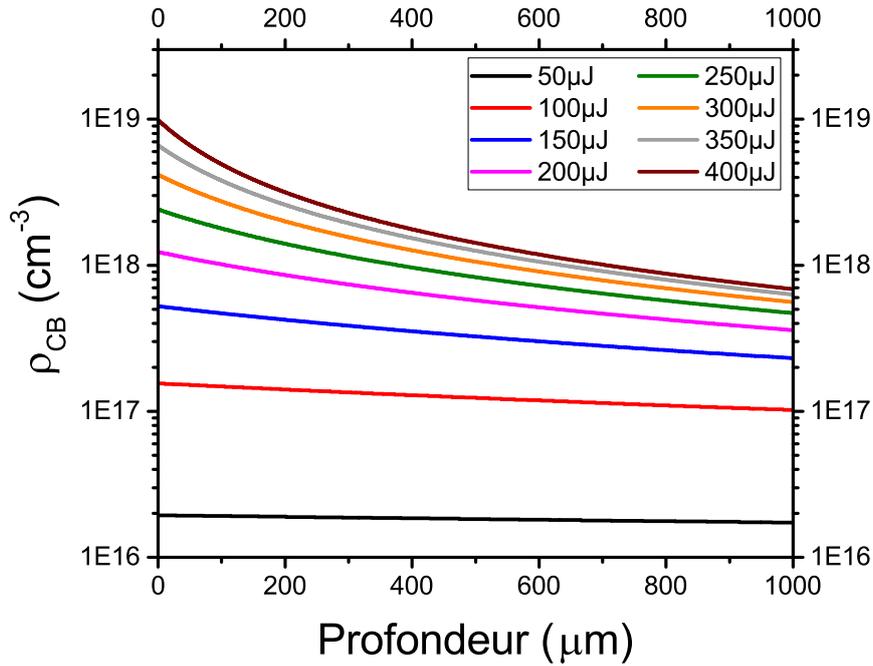


FIGURE 4.5 – Simulation des densités d'excitation juste après excitation du saphir en fonction de la profondeur dans l'échantillon, pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $107mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$.

4.3.3 Étude de la relaxation

Les figures 4.6 et 4.7 montrent l'évolution de la densité optique induite à $610nm$ en fonction du retard pompe-sonde. Le signal mesuré ici diminue, ce qui correspond à la relaxation du solide après son excitation par l'impulsion pompe. Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que le déclin subi par le signal est complexe. A titre d'exemple, il n'est pas exponentiel, ce qui correspondrait à une recombinaison classique possédant un certain temps caractéristique, comme c'est le cas dans le quartz par exemple. De plus, cette évolution dépend fortement du temps et de l'intensité (ou de manière équivalente, de la densité d'excitation initiale). Ces observations ont déjà été faites dans la littérature (voir [112, 75]) mais aucune explication convaincante des mécanismes sous-jacents n'a pour l'instant été avancée. L'objectif de cette section est donc de construire un modèle phénoménologique proposant une telle explication tout en rendant compte des observations expérimentales à notre disposition.

L'hypothèse sur laquelle nous allons baser notre réflexion est que chaque électron peut se recombinaison avec n'importe quel trou sous forme d'excitons. En d'autres termes, la relaxation des paires électron-trou en exciton suit une cinétique bimoléculaire. En effet, dans Al_2O_3 les électrons de conduction générés sont supposés être très mobiles. Shan *et al.* ont par exemple mesuré une mobilité de $\mu = 600cm^2/(V.s)$ par spectroscopie résolue en temps dans le domaine TeraHertz [117]. Cette valeur peut se comparer à celle obtenue dans le quartz où $\mu \approx 20cm^2/(V.s)$ [118]. Par ailleurs, l'existence d'excitons dans le saphir a été déjà prouvée par des expériences de luminescence [78] ou

de modification de volume [71]. Ces expériences de luminescence mettent en évidence un pic d'émission à $7,8eV$ après excitation de l'échantillon à basse température par des ions lourds ou des photons dans l'UV lointain. Ce pic est associé à une recombinaison radiative intrinsèque et possède un spectre d'excitation étroit centré en $8,8eV$. Ceci signifie que les excitons dont nous parlons présentent un décalage Stokes de moins d' $1eV$. Ils sont donc faiblement liés. C'est pourquoi le terme d'excitons auto-piégés "doux" (Soft-STE) leur a été attribué. Dans tout ce qui a précédé et ce qui suivra, la modélisation ne prend pas en compte les impuretés pouvant exister dans le solide. Cette hypothèse est tout à fait valide tant que la densité d'excitation est grande devant la densité d'impuretés. Si tel est le cas, la concentration de trous est égale à la concentration d'électrons excités et la vitesse de formation des excitons est proportionnelle au carré de la densité d'électrons excités. Ces deux observations expérimentales nous ont donc conduit à formuler l'hypothèse d'une cinétique bimoléculaire pour la relaxation des paires électrons-trou sous forme de STE. Ceci a pour avantage d'expliquer la rapidité croissante du déclin avec la densité d'excitation. Cet effet est également visible dans [112], où le profil temporel de luminescence décline d'autant plus rapidement que le solide a été excité par des ions possédant de grandes énergies de transfert linéaire.

Pour justifier cette tendance, Koshimizu *et al.* ont eu recours à une autre explication [112]. Selon eux, cette accélération du déclin serait imputable à une compétition entre recombinaisons radiative et non-radiative (quenching). En effet, partant d'ions d'azote, ils observent une chute de la luminescence lorsque sont utilisés des ions d'Argon, plus lourds. Toutefois, cette interprétation échoue à rendre compte de toutes les observations expérimentales puisqu'en soumettant le solide à un flux d'ions encore plus lourds (Xenon), le signal de luminescence augmente à nouveau. Les auteurs font alors appel à une interaction exciton-exciton pour expliquer cette augmentation. Ce phénomène a déjà été démontré dans d'autres isolants comme le $CdWO_4$ [119]. Une fois formés, les excitons relaxent alors suivant une cinétique en exponentielle décroissante avec un temps caractéristique τ_{rec} . Ce type de cinétique a été démontré dans $\alpha - Al_2O_3$ [78] comme dans d'autres solides tels que $\alpha - SiO_2$ [70] ou encore dans les halogénures d'alcalins [120]. Ainsi, les équations de populations pour la relaxation sont données par :

$$\frac{\partial \rho_{cb}}{\partial t} = -W_{relaxation} = -\sigma v \rho_{cb}^2 \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial \rho_{ste}}{\partial t} = \sigma v \rho_{cb}^2 - \frac{\rho_{ste}}{\tau_{rec}} \quad (4.9)$$

avec σ la section efficace de capture electron-trou et v la vitesse des porteurs de charge. Les résultats de ce modèle sont affichés en traits pleins sur les figures 4.6 et 4.7. L'accord entre résultats expérimentaux et simulation est satisfaisant pour les hautes énergies d'impulsion pompe (à partir de $200\mu J$) mais l'écart devient plus important à mesure que l'énergie d'impulsion pompe diminue. Aucune explication n'a pour l'instant été trouvée pour rendre compte de ce désaccord aux basses énergies. Le meilleur accord a été obtenu pour $\tau_{rec} = 225 \pm 5ps$ et $\sigma v = (1,35 \pm 0,05).10^{-8}cm^3/s$ ce qui correspond à une section efficace d'environ $10^{-18}cm^2$ si nous faisons l'hypothèse que les électrons de conduction possèdent une énergie égale à celle d'un phonon optique ($150meV$ dans le saphir). Le modèle aurait pu être quelque peu amélioré en prenant en compte la

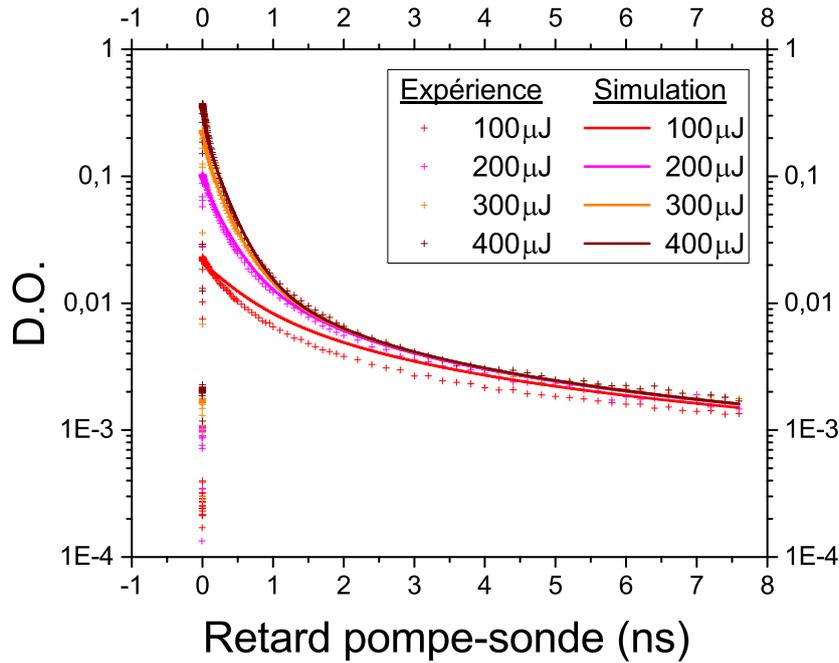


FIGURE 4.6 – Mesures et simulations des densités optiques à $610nm$ en fonction du retard pompe-sonde pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $100\mu J$ à $400\mu J$, soit des expositions énergétiques allant de $214mJ/cm^2$ à $855mJ/cm^2$.

distribution énergétique des électrons dans la bande de conduction. De cette manière, il aurait été possible d'utiliser la distribution de vitesses appropriée pour les électrons de conduction. Toutefois, il est probable que cette amélioration ne soit que très faible. En effet, à cause du fort couplage électron-phonon dans le saphir, le refroidissement des porteurs de charge est supposé se faire sur des échelles de temps bien plus courtes que celles des déclinés présentés (de l'ordre de quelques ps [117]). Il est donc raisonnable de penser qu'aux échelles de temps considérées ici, les électrons se trouvent tous dans le bas de la bande de conduction.

A l'aide du modèle, il est possible de calculer les différentes populations électroniques à chaque instant. La figure 4.8 présente l'évolution des densités d'électrons de conduction et de STE à la surface de l'échantillon en fonction du temps pour les énergies d'impulsions utilisées lors de l'expérience. Nous constatons que les densités d'électrons de conduction passent par un maximum peu après (quelques dizaines voire centaines de ps) le passage de la pompe. Vient ensuite un déclin correspondant à la recombinaison des STE suivant une loi exponentielle. La densité d'électrons de conduction, quant à elle, décroît rapidement après le passage de l'impulsion. Ce déclin ralentit fortement avec la dépopulation de la bande de conduction, ce qui est une conséquence directe de l'hypothèse d'une loi bimoléculaire.

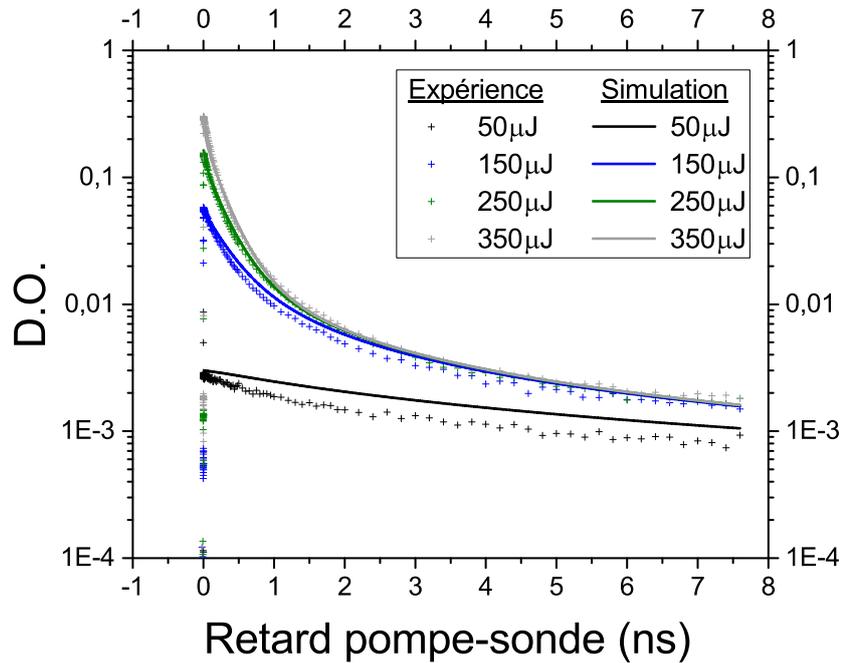


FIGURE 4.7 – Mesures et simulations des densités optiques à 610nm en fonction du retard pompe-sonde pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu\text{J}$ à $350\mu\text{J}$, soit des expositions énergétiques allant de $107\text{mJ}/\text{cm}^2$ à $748\text{mJ}/\text{cm}^2$.

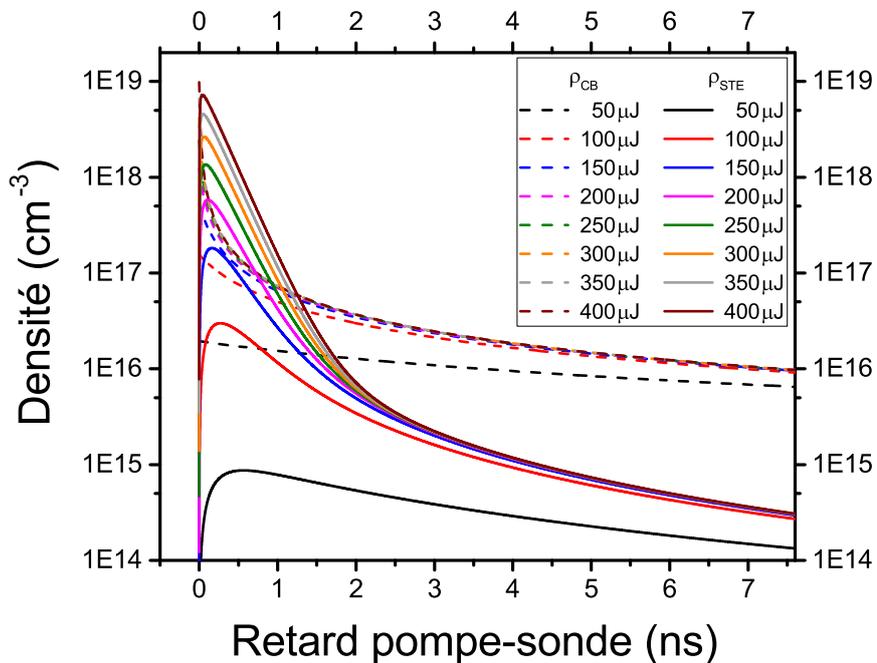


FIGURE 4.8 – Simulation de l'évolution des populations d'électrons de conduction et d'excitons auto-piégés à la surface de l'échantillon en fonction du retard pompe-sonde pour différentes énergies d'impulsions pompes allant de $50\mu\text{J}$ à $400\mu\text{J}$, soit des expositions énergétiques allant de $107\text{mJ}/\text{cm}^2$ à $855\text{mJ}/\text{cm}^2$.

4.3.4 Limitations du modèle

Le modèle MRE associé au modèle de Drude pour la description de l'indice optique reproduit relativement bien les mesures de densités optiques associées à l'excitation comme à la relaxation du saphir. Toutefois, celui-ci présente également des limitations que nous ne saurions passer sous silence. La première de ces difficultés est directement observable en figure 4.3. En effet, nous pouvons constater que le spectre d'excitation ne suit pas la loi décrite par le modèle de Drude. Ceci constitue d'ailleurs une des conclusions expérimentales de ce chapitre. En d'autres termes, il est impossible de rendre compte de l'évolution fréquentielle de la section efficace d'absorption à un photon dans la bande de conduction par ce modèle.

La seconde limite est mise à jour par des résultats obtenus par Alexandros Mouskelftaras à l'aide de l'expérience d'interférométrie fréquentielle résolue en temps [16]. Ces expériences sont similaires à celles du chapitre précédent, à ceci près qu'elles ont été menées dans Al_2O_3 et MgO . Une première impulsion courte à $400nm$ excite le diélectrique, puis les électrons de conduction générés sont chauffés à l'aide d'une impulsion longue (typiquement quelques ps). Il a été observé que la cinétique de relaxation accélère après le passage de cette seconde impulsion. Notons que qualitativement, le modèle rend compte d'une telle accélération puisque le terme de piégeage dépend de la vitesse des électrons de conduction. Ainsi, dans le cadre de ce modèle, chauffer les électrons de conduction tout en évitant d'en créer de nouveaux par ionisation augmente la vitesse de relaxation des ces électrons sous forme de STE. Toutefois, l'accélération mesurée du déclin apparaît trop importante et dure bien trop longtemps pour être expliquée quantitativement par le modèle que nous avons développé ici. Il convient de préciser ici que ces expériences ont été menées proche voire au-delà du seuil de dommage des matériaux. Ainsi, les densités d'excitation impliquées dans l'expérience peuvent s'avérer très grandes. Une explication possible du désaccord modèle/expérience pourrait donc être l'importance croissante de collisions telles que celles entre électrons de conduction, phénomène que nous avons négligé ici. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point lors du chapitre suivant. De surcroît, à ces échelles de temps, le couplage électron-phonon peut lui aussi, devenir non-négligeable. Dans ce cas, l'élévation de température du réseau devrait également être prise en compte. Ceci pourrait par exemple être réalisé via un modèle à deux températures. Ce modèle paraîtrait en réalité tout désigné puisqu'au vu des temps caractéristiques impliqués, l'équilibre thermique devrait être assuré pendant toute la relaxation, rendant possible l'utilisation d'une distribution de Fermi-Dirac pour décrire la population de la bande de conduction.

4.4 Conclusion

Nous avons réalisé une expérience de spectroscopie d'absorption résolue en temps appliquée à l'irradiation d'un échantillon de saphir par une impulsion laser ultra-brève, et ce, pour plusieurs expositions énergétiques. Cette expérience avait pour but d'étudier deux aspects de l'interaction laser-matière. D'une part, il s'agissait d'étudier l'absorption des photons par les électrons de conduction générés lors de l'excitation, et d'autre part, la dynamique de relaxation du solide après ladite excitation. Nous avons pu tirer

plusieurs observations à partir des mesures effectuées ainsi que de leur modélisation :

- Les spectres d'absorption obtenus ne suivent pas la loi en $1/(1+\omega^2\tau^2)$ prédite par le modèle de Drude. Celui-ci ne permet donc pas de rendre compte de l'évolution de la section efficace d'absorption à un photon dans la bande de conduction. A la place, un maximum d'absorption apparaît autour de $610nm$. Ce pic d'absorption a été attribué à la présence d'une transition entre les deux premières bandes de conduction.
- Les mesures de déclin correspondant à la relaxation du solide présentent une cinétique complexe dont il est impossible de rendre compte à l'aide d'un ajustement exponentiel¹.
- Un modèle phénoménologique de la relaxation a donc été mis au point en partant de plusieurs observations expérimentales comme la très grande mobilité des électrons de conduction dans le saphir ou encore l'existence de STE. Ce modèle décrit le processus de relaxation en deux étapes : une première relaxation via la formation de STE suivant une cinétique bimoléculaire puis la recombinaison de ces STE suivant cette fois, une cinétique exponentielle.
- Les équations correspondantes ont été intégrées au modèle MRE, que nous avons déjà utilisé et qui rend compte avec succès de l'état d'excitation du saphir. Il a alors été possible de reproduire cette cinétique complexe de relaxation de manière quantitative au moins pour les hautes énergies d'impulsions. L'évolution des populations électroniques en fonction du temps a alors pu être calculée.

Nous avons par ailleurs exposé les limites du modèle. Celui-ci est en effet incapable de reproduire certains résultats obtenus lors d'expériences d'interférométrie fréquentielle résolue en temps à deux impulsions pompes. Nous avons alors exposé quelle pourrait être la source du désaccord entre expérience et modélisation. En particulier, il est apparu qu'il était possible que le modèle ne soit plus valide lorsque des densités d'excitation importantes sont atteintes comme c'est le cas à l'approche du seuil de dommage du matériau. Nous allons voir si cette tendance se confirme lors de l'étude sur les seuils d'ablation menée au chapitre suivant.

1. ni même par un ajustement double exponentiel comme il l'a été présenté dans la littérature [75]

Chapitre 5

Ablation d'un matériau diélectrique induite par impulsions lasers ultra-brèves

5.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons défini l'ablation par tout enlèvement de matière du solide. Comme nous l'avons souligné alors, la détermination du seuil en exposition énergétique de ce phénomène est d'une importance cruciale tant pour des raisons fondamentales que pour une multitude d'applications. Quel phénomène est responsable de cette éjection de matière ? Comment optimiser la tenue au flux d'un matériau ? Ou au contraire, comment mieux usiner un matériau ? Voilà autant de questions dont les réponses dépendent en partie de la détermination du seuil d'ablation et de ses causes. Une donnée importante pour la modélisation de l'ablation est celle du critère physique choisi. Deux tendances majeures se dégagent de la littérature, un critère de densité critique [97, 35, 58] ou un critère de densité d'énergie critique déposée (ou de manière équivalente, une température critique pour le réseau) [16, 83, 67]. La difficulté principale de cette question réside dans la séparation des différents phénomènes ayant lieu pendant comme après la propagation de l'impulsion. En particulier, la quantification de leur importance relative est une tâche essentielle pour arriver à apporter une réponse convaincante à ce problème. D'autre part, il existe, au-delà de cet obstacle, d'autres difficultés d'ordre expérimental. En effet, la mesure du seuil d'ablation dépend en partie de la qualité de l'échantillon : son état de surface [121], comme la concentration de défauts pouvant y être initialement présents. Notons tout de même que ce dernier point semble perdre son importance à mesure que la durée de l'impulsion chute. C'est en tous cas ce que suggère le passage d'un régime stochastique à un régime déterministe pour l'endommagement lorsque la durée d'impulsion descend sous les 100 fs [122]. Pour tenter de trancher le débat concernant le critère physique d'ablation, nous allons prendre un parti peu commun dans la littérature. Il va s'agir d'effectuer la mesure de seuils d'ablation pour plusieurs durées d'impulsions en utilisant l'expérience d'interférométrie fréquentielle à notre disposition. L'idée est ici de mesurer les mêmes observables que précédemment (déphasage et absorption) et d'appliquer le même modèle MRE que précédemment. Alors, si les résultats expérimentaux sur les observables optiques sont

reproduits, nous utiliserons les données produites par le modèle pour voir si l'un ou l'autre critère d'ablation émerge naturellement.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Procédure expérimentale

Le montage expérimental est le même que celui présenté en figure 2.6. Les deux impulsions (pompe et sonde) possède une longueur d'onde de $800nm$ et sont focalisées sur la surface d'entrée de l'échantillon. Le retard entre la pompe et la sonde est variable, ce qui permet d'observer la dynamique temporelle de l'excitation dans l'échantillon. L'énergie de l'impulsion pompe est augmentée progressivement jusqu'à atteindre le seuil d'ablation du matériau. Une fois au seuil, il s'agit de mesurer l'évolution des observables optiques accessibles à l'expérience (le déphasage et le facteur de transmission subis par la sonde) en fonction de retard pompe-sonde. Cette opération est ensuite répétée pour plusieurs durées d'impulsions pompe allant de $100fs$ à environ $1,6ps$. Le seuil d'ablation est déterminé à l'aide d'une diode laser à $400nm$ utilisée pour imager la surface de l'échantillon sur une caméra CCD. Les expositions énergétiques correspondant à ces seuils sont représentées en figure 5.3.

Les seuils d'ablations peuvent également être déterminés en mesurant le volume de matière éjectée du solide à l'aide d'un microscope. C'est la méthode qu'ont appliquée Sanner *et al.* pour distinguer la mesure des seuils d'endommagement et d'ablation [123]. Nous avons également appliqué ce type de méthode par régression dans quelques cas expérimentaux. Cette méthode, plus précise, peut ainsi servir de critère de validation quant aux seuils mesurés à l'aide du système d'imagerie intégré au montage expérimental. Pour deux valeurs de durées d'impulsion ($\approx 100fs$ et $\approx 940fs$), et pour deux matériaux différents (SiO_2 et Al_2O_3), nous avons donc effectué une série de cratères, tout en relevant l'énergie contenue dans la pompe à l'aide d'une photodiode. Ces cratères ont ensuite été observés à l'aide d'un microscope à interférométrie en lumière blanche. Les profondeurs des cratères observés sont représentées en figures 5.1 et 5.2 en fonction de l'exposition énergétique. Ce qui est appelé ici "profondeur du cratère" est en réalité la différence d'altitude entre le centre de la zone exposée et la surface non exposée. Ainsi, cette "profondeur de cratère" peut s'avérer être négative lorsque l'impulsion a provoqué la formation non pas d'un cratère mais d'une colline. C'est le cas dans Al_2O_3 lorsque l'impulsion vaut $930fs$ (voir insert de la figure 5.1). Le solide a alors localement fondu et son volume a augmenté. Il n'est d'ailleurs pas rare, à énergie plus importante d'observer la formation de bourrelets autour du cratère à proprement parler, signe que le solide a fondu tout autour de la zone ablatée. Cette analyse nous donne donc également dans certains cas une valeur approximative du seuil d'endommagement. Les seuils d'ablation obtenus par cette méthode ont été ajoutés dans la figure 5.3. Nous pouvons constater que, bien que les valeurs des durées d'impulsions pompes soient légèrement différentes, les deux méthodes donnent des seuils en exposition énergétique comparables, aux incertitudes près de l'expérience. Notons enfin que ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues par Sanner *et al.* [122].

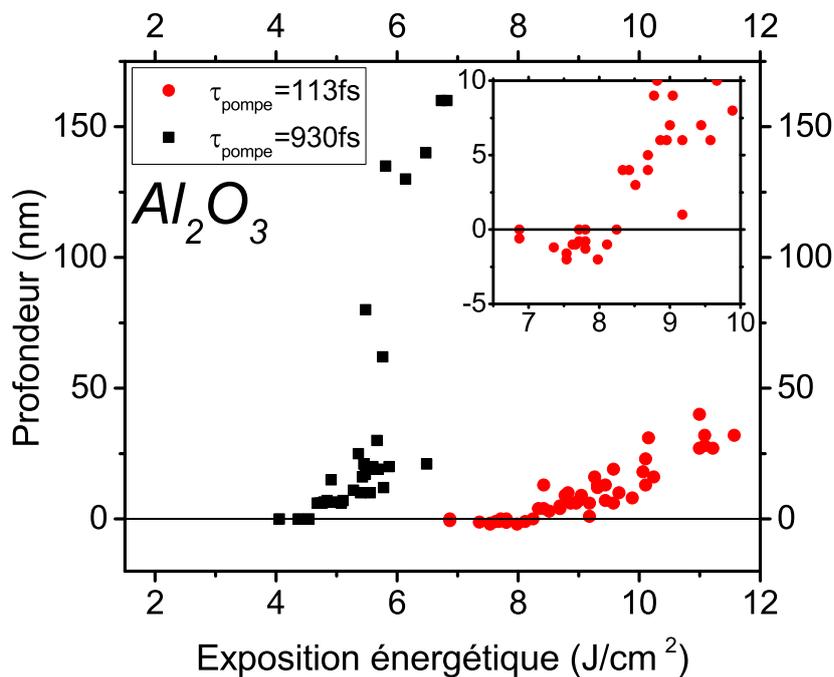


FIGURE 5.1 – Mesures de profondeurs de cratères induits par laser dans le saphir en fonction de l'exposition énergétique de la pompe pour deux durées d'impulsion. L'insert est simplement un zoom de la figure principale.

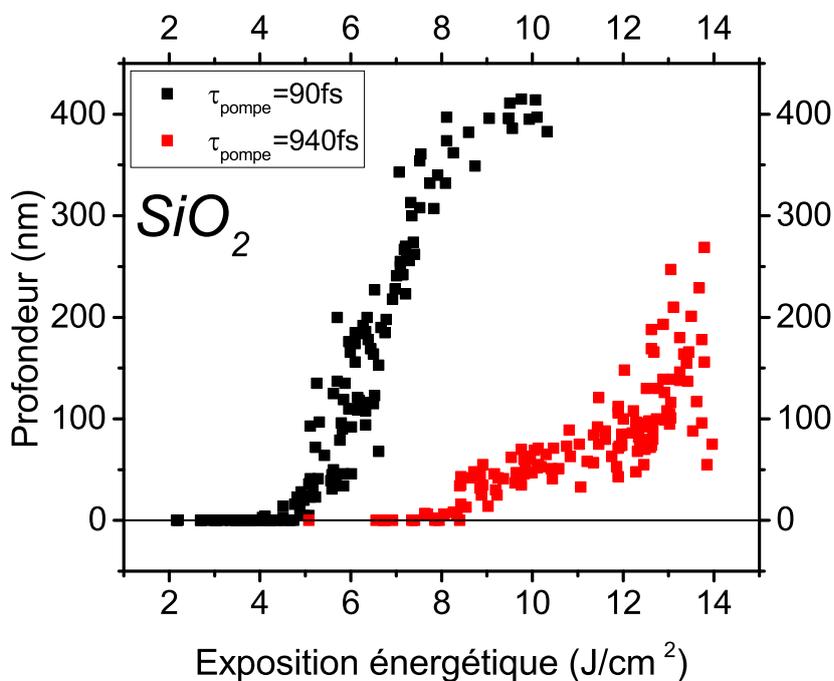


FIGURE 5.2 – Mesures de profondeurs de cratères induits par laser dans le quartz en fonction de l'exposition énergétique de la pompe pour deux durées d'impulsion.

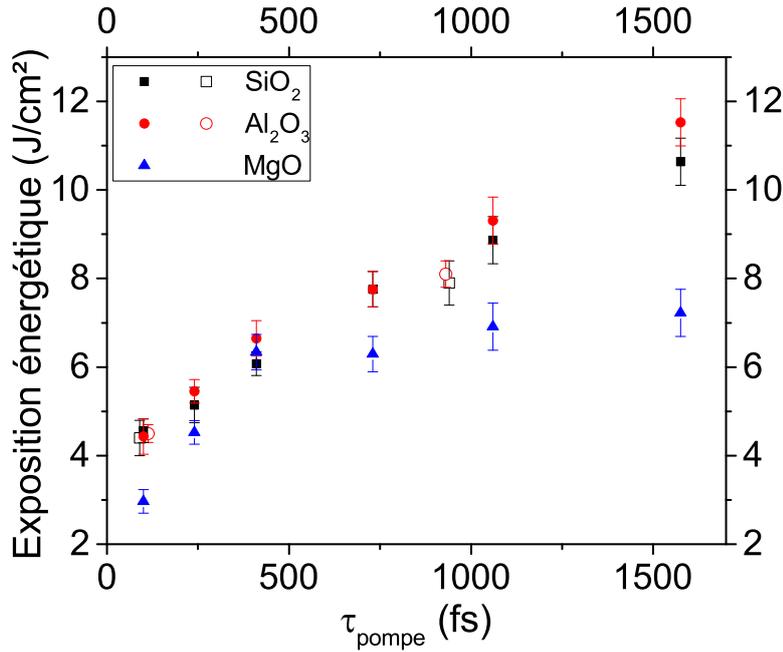


FIGURE 5.3 – Mesures des expositions énergétiques correspondant aux seuils d’ablation pour SiO_2 , Al_2O_3 , et MgO . Les points pleins correspondent aux mesures effectuées à l’aide de la simple visualisation en direct par la diode à $400nm$, et les points creux, par observation post-mortem au microscope optique. Rappelons que nous définissons l’exposition énergétique par $F = 2E/\pi w_0^2$, où E est l’énergie de l’impulsion et w_0 son waist.

5.2.2 Mesures des observables optiques

Maintenant que nous avons vu comment les seuils d’ablation ont été déterminés, attachons nous à observer comme évoluent les observables optiques dans les conditions expérimentales correspondantes. Les signaux d’absorption et de déphasage mesurés dans ces conditions sont représentés en figure 5.4 pour SiO_2 , 5.5 pour Al_2O_3 et 5.6 pour MgO . Les dynamiques temporelles exposées sur ces figures suivent la description effectuée dans le chapitre 2.

Comme nous l’avons indiqué dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux valeurs des plateaux stationnaires atteintes environ une picoseconde après le passage de l’impulsion. Les valeurs de ces plateaux sont reproduites en figure 5.7. A ce stade, nous pouvons effectuer une première observation : dans tous les cas, les déphasages diminuent en valeur absolue et les facteurs de transmission augmentent. Or, comme nous l’avons montré (cf annexe B), le déphasage est en première approximation proportionnel à la densité d’excitation. Indépendamment de toute analyse des résultats via un modèle théorique, il est donc possible d’affirmer qu’au seuil d’ablation, la quantité d’électrons excités baisse lorsqu’augmente la durée de l’impulsion provoquant cette ablation. Cette évolution est également démontrée par les mesures de facteur de transmission dans Al_2O_3 et MgO . Ces résultats invalident le critère de densité critique comme étant le critère physique universel déterminant les seuils d’ablation. Pour en dire plus, il apparaît nécessaire d’effectuer une modélisation de l’expérience. Nous verrons alors à partir des résultats de modélisation s’il est possible de définir un tel critère ou

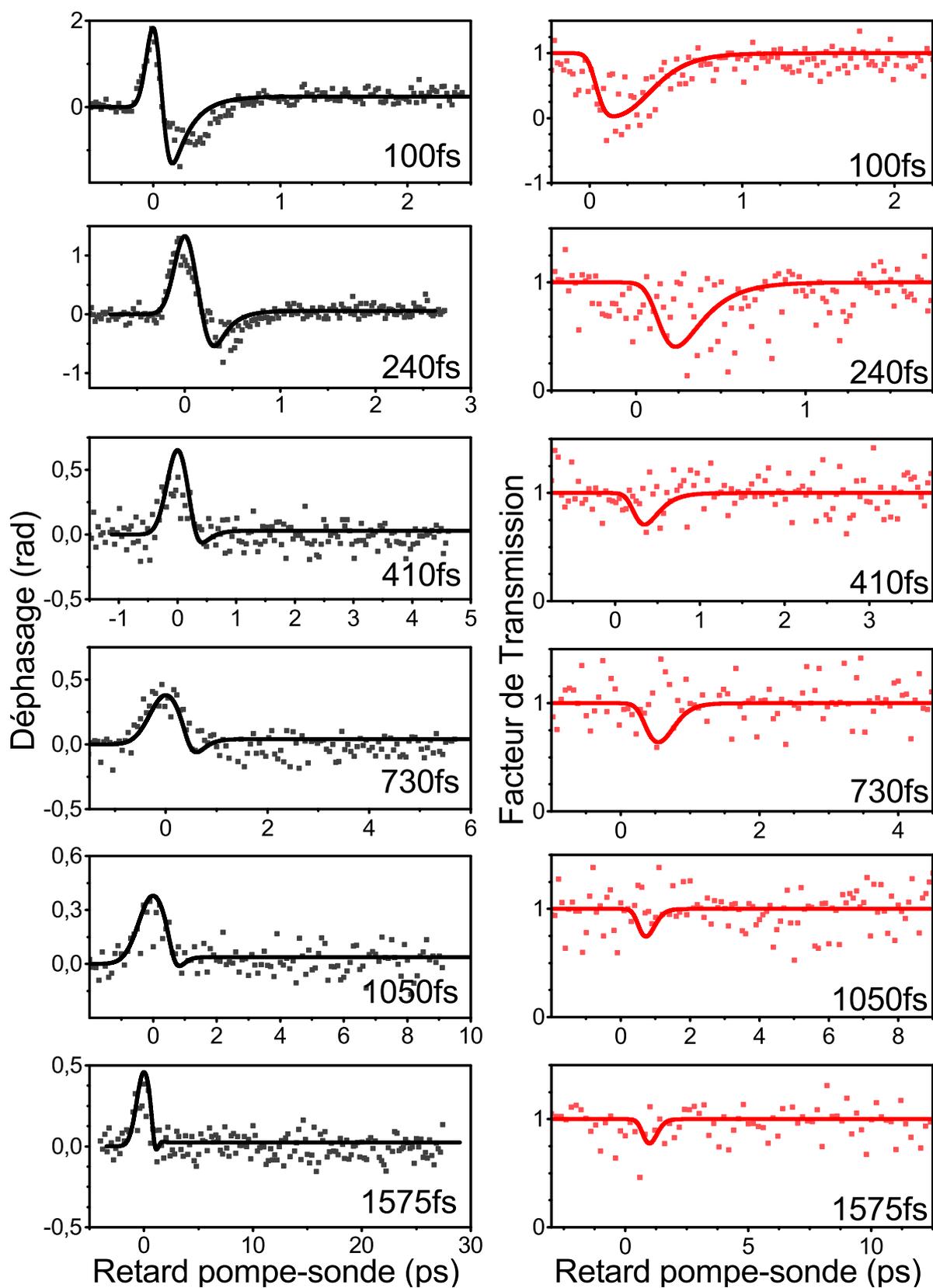


FIGURE 5.4 – Mesures de la dynamique temporelle des observables optiques au seuil d’ablation pour plusieurs durées d’impulsion pompe dans SiO_2 . Les mesures expérimentales sont représentées avec des points et les résultats de simulation, par des traits pleins. Ces simulations ont été effectuées avec le jeu de paramètres (2) (voir section 5.2.3)

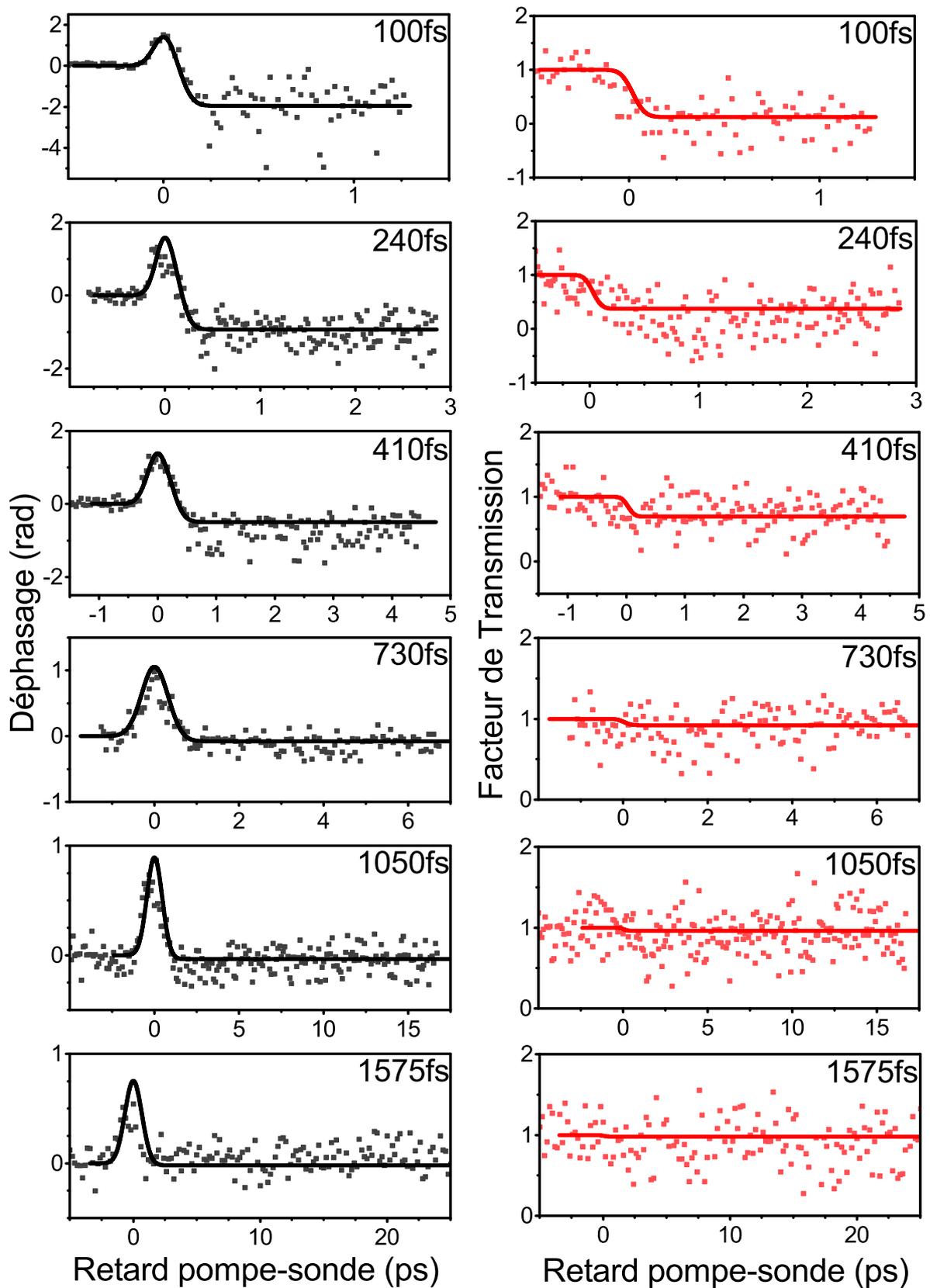


FIGURE 5.5 – Mesures de la dynamique temporelle des observables optiques au seuil d’ablation pour plusieurs durées d’impulsion pompe dans Al_2O_3 . Les mesures expérimentales sont représentées avec des points et les résultats de simulation, par des traits pleins.

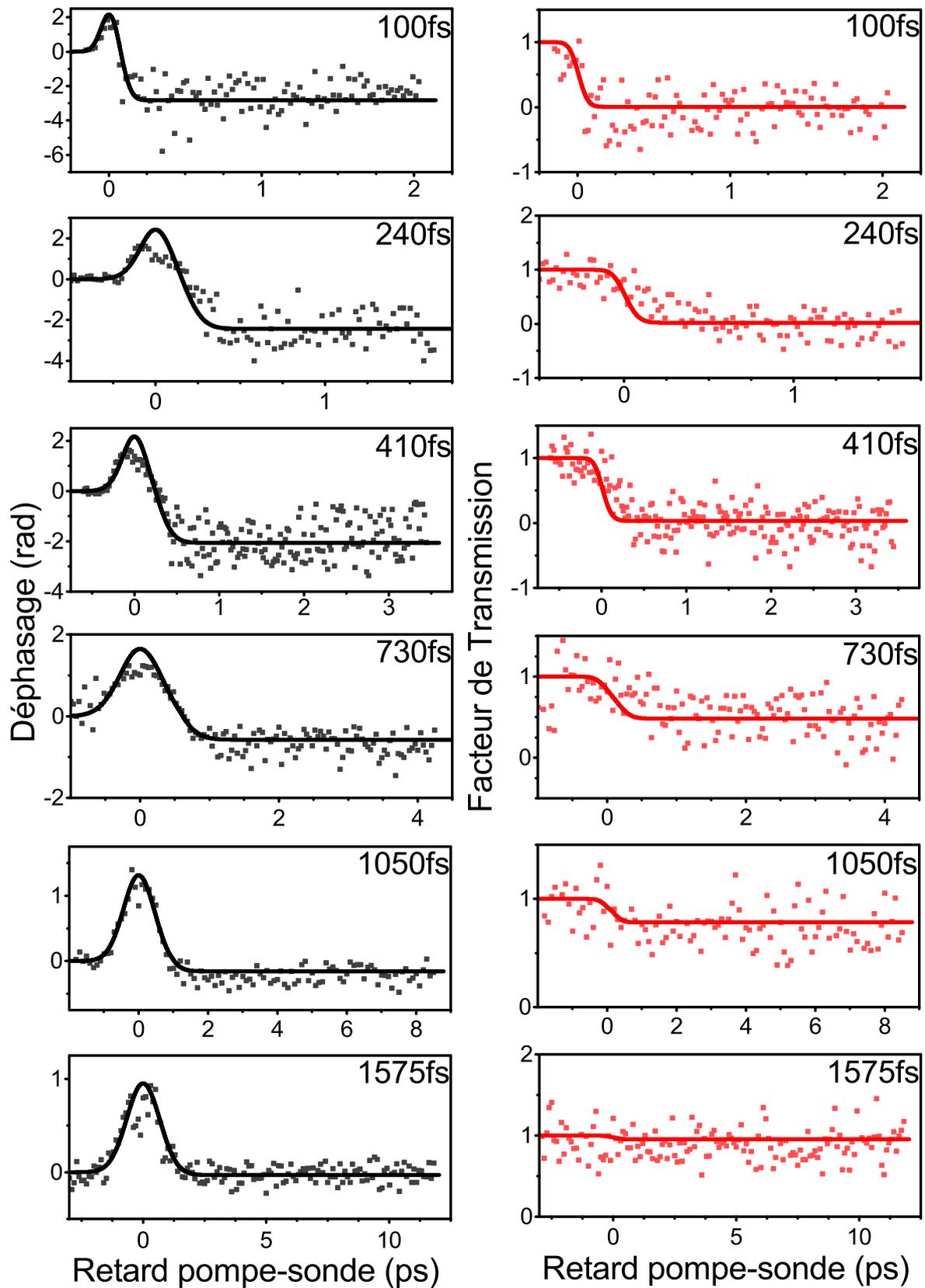


FIGURE 5.6 – Mesures de la dynamique temporelle des observables optiques au seuil d'ablation pour plusieurs durées d'impulsion pompe dans MgO . Les mesures expérimentales sont représentées avec des points et les résultats de simulation, par des traits pleins.

si il existe plusieurs régimes correspondant à des critères différents. Il n'y aurait alors pas un critère physique universel, mais plusieurs dont le domaine de validité serait à définir en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux comme le type de matériaux ou encore la durée de l'impulsion pompe.

5.2.3 Modélisation

La simulation de ces expériences a été effectuée à l'aide du même modèle que dans les chapitres précédents, à savoir le modèle MRE. Le résultat de ces simulations numériques est superposé aux mesures expérimentales sur les figures 5.4 à 5.7. Les valeurs des jeux de paramètres utilisés sont listées dans les tableaux 5.2 et 5.1. Dans le cas du saphir et de l'oxyde de magnésium, l'ionisation par impact n'a pas été prise en compte car elle n'a pu être observée expérimentalement à l'aide des expériences décrites dans le chapitre 3. Le jeu de paramètres utilisé pour Al_2O_3 est cohérent avec celui que nous avons utilisé au précédent chapitre : seules les sections efficaces d'absorption ont été modifiées car la longueur d'onde d'excitation n'est plus $400nm$ mais $800nm$. Remarquons que pour le cas de SiO_2 , deux jeux de paramètres sont comparés : celui que nous avons utilisé dans le chapitre 3, noté (1) ainsi qu'un autre noté (2). Les courbes simulées de la figure 5.4 ont été obtenues avec ce deuxième jeu de paramètres. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Les dynamiques temporelles des observables optiques sont bien reproduites par le modèle, mais ici nous nous intéresserons plus particulièrement à l'état final (i.e. environ $1ps$ après le passage de la pompe) atteint par le solide. En effet, il s'agit ici de déterminer la quantité d'électrons excités ou encore la densité d'énergie déposée dans le diélectrique durant toute l'interaction entre ce dernier et l'impulsion pompe. Cet état final est décrit par la figure 5.7. Là encore, le modèle reproduit plutôt bien les mesures expérimentales. Nous pouvons voir ceci de manière un peu plus quantitative en calculant les valeurs de la somme des écarts quadratiques réduits pour chaque courbe et constater que pour une majorité de ces courbes, cette quantité est proche de 1. Ces valeurs ont été répertoriées dans le tableau 5.3. Concernant le saphir et l'oxyde de magnésium, les mesures expérimentales sont reproductibles en négligeant l'ionisation par impact. Comme pour les résultats du chapitre 4, ce processus n'apparaît donc pas nécessaire à la description des expériences. Ceci conforte l'idée qu'il s'agit là d'un mécanisme *a minima* secondaire dans l'interaction entre impulsions ultra-brèves et diélectriques pour ces matériaux. S'agissant du quartz, bien que l'évolution qualitative des mesures soit reproduite par le modèle en utilisant les mêmes paramètres que dans le chapitre 3, nous pouvons constater que l'analyse quantitative n'est pas satisfaisante. Et ce, que nous regardions les valeurs de χ_{red}^2 ou même plus simplement la figure 5.7. Un autre jeu de paramètres a été utilisé à titre de comparaison. Ce jeu de paramètres a été optimisé de façon à reproduire les résultats expérimentaux de ce chapitre. C'est ce dernier qui a été employé pour produire les courbes de simulation de la figure 5.4. Remarquons que certains de ces paramètres sont très différents d'un jeu à l'autre. En particulier, il existe un facteur 50 entre les deux sections efficaces multiphotoniques. Nous retrouvons ici les difficultés rencontrées dans la littérature lors de la détermination de ce paramètre, comme nous l'avons illustré dans le tableau 1.2. En utilisant ce deuxième

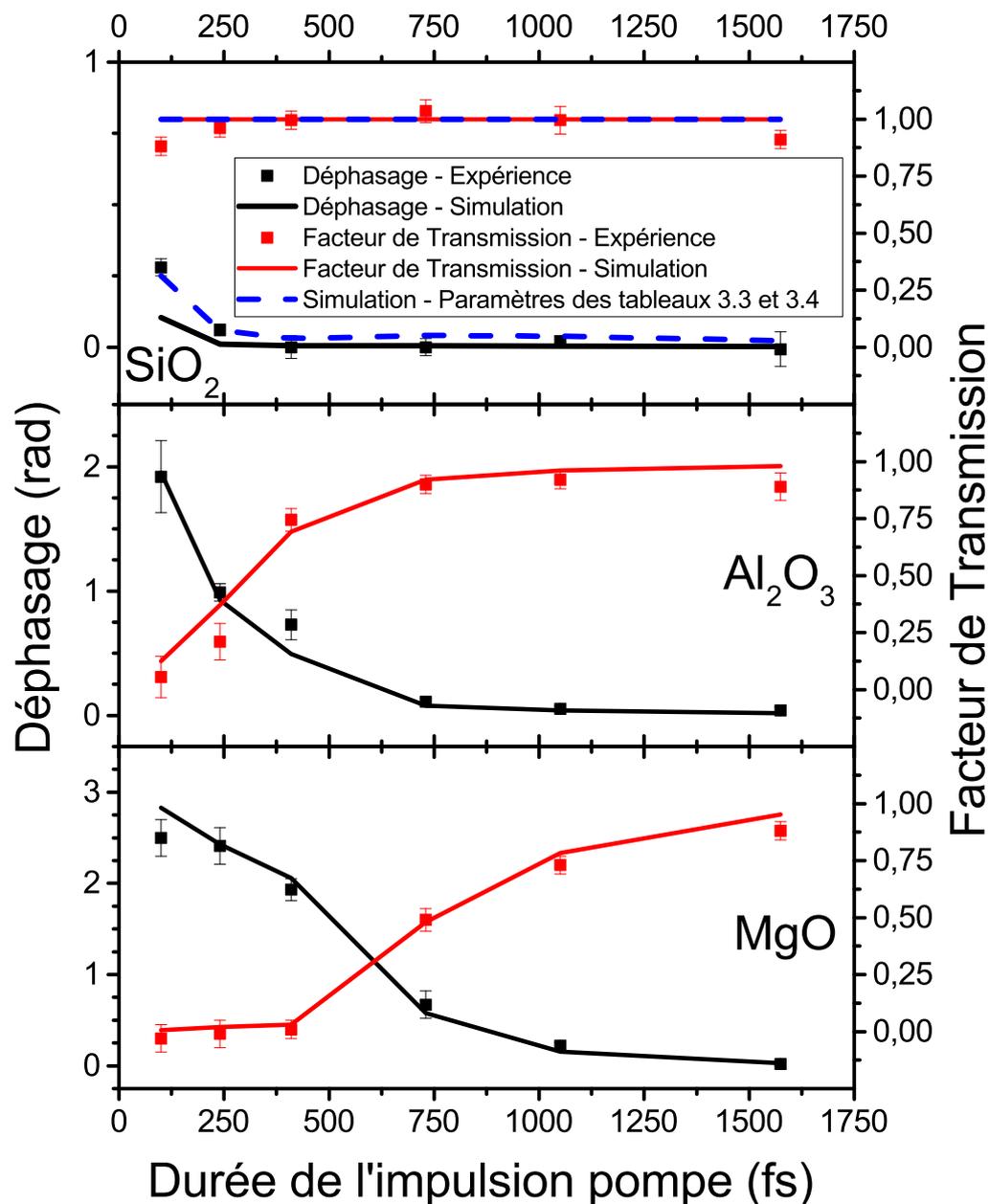


FIGURE 5.7 – Valeurs plateaux atteintes par les observables optiques environ 1ps après le passage de l'impulsion. Les points représentent les mesures expérimentales et les traits pleins les résultats de simulations numériques. Dans le cas de SiO_2 , les traits pointillés représentent le résultat de simulation obtenu avec le même jeu de paramètres que dans le chapitre 3 (jeu (1)), et les traits pleins, le résultat de simulation obtenu avec le jeu de paramètres (2).

	SiO_2 (1)	SiO_2 (2)
E_{gap} (eV)	9	9
$\rho_{vb,i}$ (cm^{-3})	$2, 2 \cdot 10^{22}$	$2, 2 \cdot 10^{22}$
$\tilde{\alpha}$ (s^{-1})	$1, 0 \cdot 10^{14}$	$3, 0 \cdot 10^{13}$
m^*/m_e	0,64	0,5
f_{vb}	2,88	2,88
f_{cb}	1	1
f_{ste}	1,30	1,12
τ_{coll} (fs)	0,75	0,15
τ_{ste} (fs)	150	150
τ_{ste} (fs)	800	800
$\hbar\omega_{ste}$ (eV)	5,2	5,2
n	6	6
σ_n ($m^{2n} \cdot s^{-1} \cdot W^{-n}$)	$4, 7 \cdot 10^{-97}$	$7, 4 \cdot 10^{-95}$
n_{ste}	4	4
σ_{ste} ($m^{2n_{tr}} \cdot s^{-1} \cdot W^{-n_{tr}}$)	$5, 3 \cdot 10^{-57}$	$5, 3 \cdot 10^{-57}$
σ_{heat} (m^2)	$1, 1 \cdot 10^{-22}$	$7, 5 \cdot 10^{-22}$
n_2 ($cm^2 \cdot W^{-1}$)	$2, 9 \cdot 10^{-16}$	$2, 9 \cdot 10^{-16}$

TABLEAU 5.1 – Valeurs des paramètres du matériau utilisées pour effectuer la modélisation des résultats expérimentaux.

	Al_2O_3	MgO
E_{gap} (eV)	8,8	7,7
$\rho_{vb,i}$ (cm^{-3})	$2,1 \cdot 10^{22}$	$8,3 \cdot 10^{22}$
$\tilde{\alpha}$ (s^{-1})	0	0
m^*/m_e	0,75	0,5
f_{vb}	5,44	1
f_{cb}	1	1
τ_{coll} (fs)	0,75	0,0475
τ_{vb} (fs)	820	930
n	6	5
σ_n ($m^{2n} \cdot s^{-1} \cdot W^{-n}$)	$1,7 \cdot 10^{-93}$	$9,5 \cdot 10^{-77}$
σ_{heat} (m^2)	$9,4 \cdot 10^{-23}$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
n_2 ($cm^2 \cdot W^{-1}$)	$3,2 \cdot 10^{-16}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$

TABLEAU 5.2 – Valeurs des paramètres de l'interaction matière-rayonnement utilisées pour effectuer la modélisation des résultats expérimentaux.

	SiO_2 (1)	SiO_2 (2)	Al_2O_3	MgO
Déphasage	10,3	1,1	2,2	1,6
Facteur de Transmission	3,9	3,8	1,5	2,3

TABLEAU 5.3 – Valeurs des χ_{red}^2 pour la comparaison des résultats de simulation avec les mesures expérimentales de la figure 5.7.

jeu de paramètres, nous arrivons à une comparaison expérience/simulation satisfaisante du point de vue quantitatif. L'écart entre les mesures expérimentales et le premier jeu de paramètres peut s'expliquer de deux façons. Comme toujours en physique, il s'agit soit d'un défaut du modèle, soit d'un défaut de l'expérience. Il est possible que le modèle MRE ou le modèle de Drude-Lorentz pris pour modéliser l'indice optique atteigne ici ses limites. Par exemple, lorsque la densité d'excitation devient trop importante, certains phénomènes négligés jusqu'ici peuvent devenir importants. C'est peut-être le cas des collisions électrons-électrons par exemple. Le taux de collisions constant que nous avons supposé deviendrait alors une hypothèse trop simpliste. Lorsque le champ électrique devient très important dans le solide, la structure de bandes se déforme. Les masses effectives des électrons de conduction peuvent alors changer tout comme les sections efficaces d'excitation que nous avons obtenues. A titre d'exemple, le paramètre de Keldysh est donné pour chaque point expérimental de la figure 5.7, dans le tableau 5.4. Nous constatons que les valeurs de ce paramètre sont toujours proches de 1. Ceci témoigne d'une situation intermédiaire entre les régimes multiphotonique et tunnel. Ainsi, la prise en compte de l'ionisation tunnel via un taux de photo-ionisation "à la Keldysh" (malgré les problèmes évoqués au paragraphe ??), pourrait constituer une bonne amélioration du modèle. Concernant l'expérience, même si le plus grand soin a été apporté à cet aspect, le recouvrement des deux impulsions pompes lors des expériences du chapitre 3 n'était peut-être pas parfait, ce qui aurait tendance à affecter quelque peu les résultats expérimentaux, et donc, la simulation de ces résultats. Ceci étant dit, il reste permis d'analyser les informations issues des simulations (densité d'excitation générée, énergie déposée, etc), non seulement pour Al_2O_3 et MgO mais également pour les deux jeux de paramètres de SiO_2 . De cette façon, il sera peut-être possible d'identifier si ce désaccord provient des faiblesses du modèle ou d'ailleurs.

	SiO_2	Al_2O_3	MgO
$100fs$	0,62	0,61	0,58
$240fs$	0,91	0,86	0,73
$410fs$	1,09	1,01	0,80
$730fs$	1,29	1,25	1,07
$1050fs$	1,45	1,38	1,23
$1575fs$	1,62	1,51	1,47

TABLEAU 5.4 – Valeurs du paramètre de Keldysh γ pour les différents points expérimentaux de la figure 5.7.

5.3 Sur le critère physique du seuil d'ablation

Nous l'avons dit, à partir des seules mesures expérimentales nous pouvons d'ores et déjà affirmer que l'existence d'une densité critique de porteurs de charges excités ne saurait constituer un critère universel déterminant le seuil d'ablation induit par laser de matériaux diélectriques. A partir des résultats de simulations, retrouvons-nous ce résultat et, si oui, un autre critère physique émerge-t-il des calculs numériques? Voilà les questions auxquelles nous allons tenter de répondre dans cette section. Nous allons donc commencer par étudier les densités d'excitation générées dans chacun des cas. Ces densités sont représentées sur la figure 5.8. Dans tous les cas la simulation confirme ce que nous avons déjà dit sur le critère de densité critique pour le seuil d'ablation. En effet, nous pouvons constater que les impulsions les plus longues ne génèrent pas une densité d'excitation capable de justifier d'une quelconque éjection de matière. Pire encore, ce n'est souvent que pour l'impulsion la plus courte que la valeur de ρ_{crit} est atteinte.

Regardons maintenant du côté de l'énergie déposée dans le solide. La densité d'énergie déposée a été tracée en fonction de la profondeur dans le diélectrique en figure 5.9. Étonnamment, l'allure de ces courbes est quasi-identique à celle des courbes de la densité de porteurs de charges excités. Là encore, le modèle indique qu'un critère faisant intervenir une densité énergétique unique ne serait pas valide. En effet, l'ordre de grandeur attendu si tel était le cas serait donné par exemple par l'énergie volumique nécessaire pour faire fondre le solide. Or, dans le cas des impulsions les plus longues, nous sommes loin d'atteindre de pareilles valeurs, même à la surface de l'échantillon. Ainsi, le modèle ne fait émerger aucun des deux critères simples présents dans la littérature : celui d'une densité critique de porteurs de charge excités ou celui d'une densité critique d'énergie déposée et ce, quel que soit le matériau. Dans le cas du quartz, les jeux de paramètres utilisés vont tous deux dans ce sens et donnent des résultats qualitatifs comparables. Remarquons tout de même que dans ce cas précis, le fait d'avoir eu recours à deux jeux de paramètres affaiblit la conclusion que nous venons d'énoncer. Ceci transparaît quantitativement dans les figures 5.8 et 5.9. Les valeurs calculées pour les

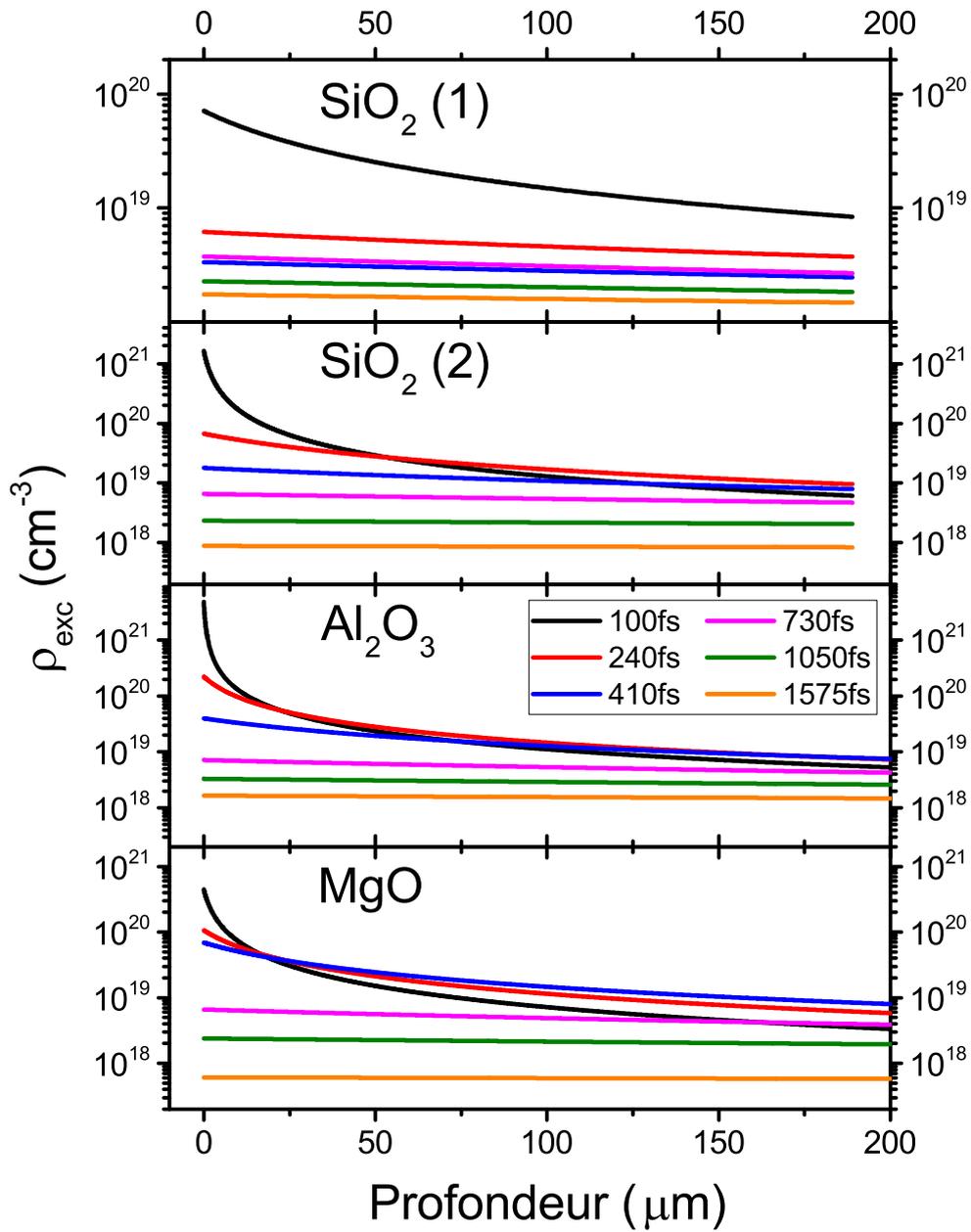


FIGURE 5.8 – Densités d'excitation obtenues par la simulation dans les trois matériaux en fonction de la profondeur dans le solide. Les jeux de paramètres utilisés sont listés dans les tableaux 5.1 et 5.2.

deux densités sont en effet relativement différentes. Bien que les observables optiques mesurées soient reproduites avec succès par le modèle, il n'est donc pas exclu que ce dernier échoue à décrire l'interaction dans des conditions aussi extrêmes que celles du régime d'ablation. Ceci étant dit, il existe un autre fait expérimental allant dans le même sens que la conclusion que nous venons de formuler. Les études des cratères [67] formés après irradiation montrent des morphologies différentes suivant la durée de l'impulsion utilisée. A faible durée, les bords du cratère sont nets, mais à mesure que la durée d'impulsion augmente, des bourrelets apparaissent sur ces mêmes bords. Cette différence topologique suggère que le mécanisme sous-jacent à l'ablation sont eux-mêmes distincts. Il apparaît alors probable qu'un critère physique simple ne saurait être valide quelles que soient les conditions expérimentales et plus particulièrement, quelle que soit la durée de l'impulsion produisant l'ablation.

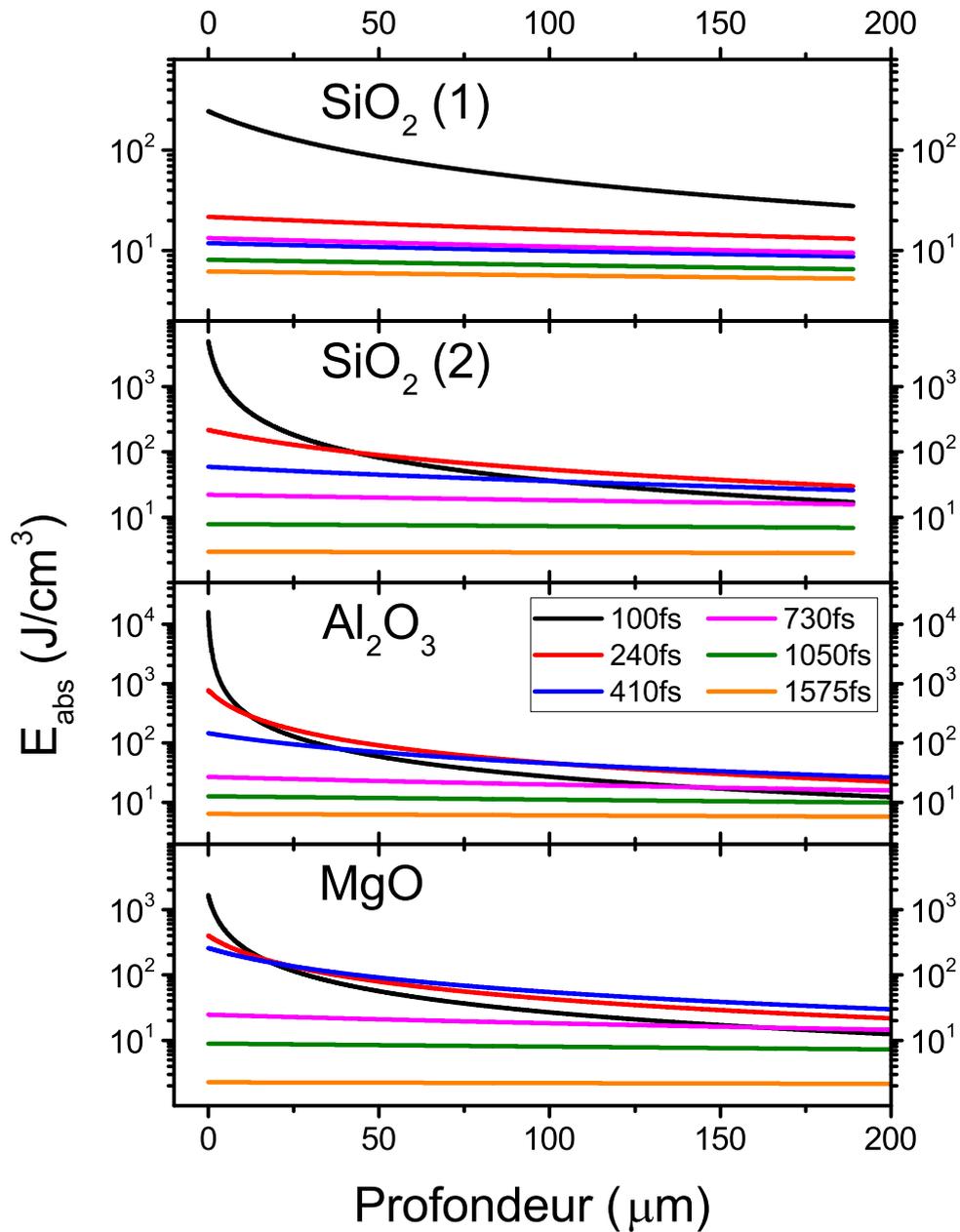


FIGURE 5.9 – Densités d'énergie absorbée obtenues par la simulation dans les trois matériaux en fonction de la profondeur dans le solide. Les jeux de paramètres utilisés sont listés dans les tableaux 5.1 et 5.2.

5.4 Conclusion

Nous avons tout d'abord présenté dans ce chapitre des mesures de seuils d'ablation induite par impulsion laser. Ces mesures ont été effectuées pour différentes durées d'impulsions et dans trois solides différents : le quartz, le saphir, et l'oxyde de magnésium. La procédure d'imagerie de surface de l'échantillon employée est apparue assez élémentaire. Elle a donc été validée *a posteriori* par une technique plus poussée, mesurant l'évolution de la profondeur des cratères formés avec l'énergie contenue dans les impulsions lasers à l'aide d'un microscope interférométrique en lumière blanche. Aux seuils d'ablation, nous avons utilisé l'expérience d'interférométrie fréquentielle résolue en temps pour déterminer l'évolution des propriétés optiques du matériau avec la durée d'impulsion. D'après les résultats expérimentaux, nous avons pu formuler une première conclusion : l'un des deux critères physiques usuellement employés dans la littérature pour décrire les seuils d'ablation a pu être écarté. En effet, il est apparu que la densité d'excitation nécessaire pour ablater les trois matériaux chute avec la durée d'impulsion. Ainsi, une densité critique ne saurait constituer un critère universel valide d'occurrence de l'ablation. Une approche quelque peu différente de celle employée classiquement a ensuite été suivie pour tenter de tester l'autre critère physique apparaissant dans la littérature : celui d'une densité critique d'énergie déposée. Il s'agissait alors d'appliquer le modèle MRE que nous avons utilisé dans le reste de ce manuscrit pour SiO_2 et Al_2O_3 de façon à reproduire les mesures de propriétés optiques des solides, puis de voir si le critère énergétique émergeait naturellement. Nous avons vu que, concernant le quartz, il a fallu utiliser un jeu de paramètres différents de ceux du chapitre 3. En analysant les données issues de la simulation, nous avons pu confirmer que le critère de densité critique ne fonctionnait pas. Nous avons également constaté que le critère énergétique n'émergeait pas du modèle comme nous l'attendions au départ. Deux causes peuvent expliquer ceci. D'une part, il est possible que le modèle MRE tel que nous le formulons devienne trop simpliste pour bien rendre compte du réel au seuil d'ablation. C'est ce que suggère la nécessité d'utiliser un autre jeu de paramètres pour le cas du quartz. Une piste à explorer serait alors d'enrichir le modèle en prenant en compte d'autres phénomènes tels que l'ionisation tunnel ou encore les collisions électrons-électrons qui peuvent devenir importantes à forte densité d'excitation. D'autre part, il est également possible qu'il n'existe tout simplement pas de critère universel pour décrire physiquement les seuils d'ablation. Ce sont ce que suggèrent cette fois-ci, les études de morphologie des cratères induits par laser ou encore le fait que le modèle continue de présenter des résultats comparables aux mesures expérimentales dans le cas du saphir.

Conclusion et Perspectives

L'interaction entre une impulsion laser femtoseconde et un matériau diélectrique constitue un sujet très vaste comportant toujours un grand nombre d'interrogations malgré un effort intense de recherche depuis plusieurs décennies. Au cours de ce manuscrit nous avons tenté de présenter des résultats nouveaux apportant certains éléments de réponse.

Tout au long de ce document, nous avons insisté sur l'une des difficultés fondamentales inhérentes à ce domaine de la physique : tous les mécanismes relevant de l'excitation du matériau se déroulent en même temps, et ce, pendant une durée très courte : celle de l'impulsion excitatrice. Ce constat impose de concevoir des expériences originales pour tenter d'isoler un processus d'excitation des autres. C'est dans cet esprit qu'ont été imaginées les expériences à deux impulsions pompes d'interférométrie fréquentielle résolue en temps que nous avons présentées dans le chapitre 3. Les résultats qui en sont issus, obtenus par A. Mouskeftaras durant son propre travail de thèse, constituent une preuve expérimentale directe de l'existence de l'ionisation par impact. La modélisation de ces résultats expérimentaux a été présentée au cours du même chapitre. Le modèle utilisé dans ce chapitre et tout au long du manuscrit est basé sur des équations de taux multiples pour décrire l'évolution des populations électroniques dans la structure de bandes du matériau. Les observables expérimentales étant optiques, il a fallu ajouter à ce modèle une description de l'indice de réfraction. Pour ce faire, un modèle de Drude-Lorentz a été employé. Ce travail de modélisation a tout d'abord permis de reproduire quantitativement la dynamique temporelle des observables optiques mesurées dans quatre situations expérimentales particulières. Ces quatre situations correspondant à des conditions d'irradiation très différentes puisque les intensités des deux impulsions pompes comme le retard les séparant ont été modifiés d'une situation à l'autre. Il a ainsi été permis d'appuyer numériquement la conclusion de l'existence de l'ionisation par impact offerte par l'expérience. Se basant sur les résultats de cette modélisation nous avons pu calculer les contributions relatives de chacun des mécanismes d'excitation. Nous avons alors pu nous apercevoir que ces contributions répondaient à une dynamique plus complexe que ce que les résultats expérimentaux laissaient penser. Approfondissant cette investigation, d'autres résultats expérimentaux ont pu être modélisés. Il s'agissait alors de faire varier le retard pompe-pompe en fixant le retard entre la pompe UV et la sonde et ce, pour trois énergies différentes de la pompe IR. Là encore, le modèle MRE a donné des résultats satisfaisants du point de vue de l'accord avec les mesures expérimentales. Les contributions de chacun des mécanismes a également été calculé. Nous avons alors pu remarquer que l'interprétation pleine et complète des expériences ne pouvait se faire sans l'appui d'un tel travail de modélisation. En effet, ces

calculs ont exposé une situation complexe variant énormément suivant les conditions expérimentales utilisées. Nous avons à cette occasion pu déterminer quelles conditions favoriseraient l'ionisation par impact par rapport aux autres mécanismes.

Nous avons ensuite utilisé une expérience de spectroscopie d'absorption pour étudier la photo-excitation et puis la relaxation du saphir. Nous avons pu déterminer que la section efficace de chauffage des électrons de conduction ne suit pas l'évolution fréquentielle prévue par le modèle de Drude. D'autre part, nous avons proposé un mécanisme nouveau pour la relaxation de ces électrons. Ce mécanisme est composé de deux étapes : les électrons de conduction relaxent tout d'abord sous forme de STE via une cinétique bimoléculaire puis se recombinent suivant une cinétique exponentielle classique. Les résultats expérimentaux ont été reproduits à l'aide du même modèle MRE que précédemment. Si l'accord simulation/expérience s'est montré relativement satisfaisant, le modèle a exhibé ici ses premières limites en deux endroits. Une première fois lorsque nous avons constaté que les spectres d'absorption différaient de la loi attendue. Et une seconde fois lorsque nous n'avons pu rendre compte de l'accélération de la cinétique de relaxation par chauffage des électrons de conduction.

Enfin, nous avons mené une étude de l'ablation induite par impulsion laser dans trois matériaux différents : le quartz, le saphir et l'oxyde de magnésium. Les seuils ont été mesurés via la simple imagerie en temps réel de la surface des échantillons. Cette méthode a ensuite été validée par une technique plus poussée d'observation post-mortem de cratères au microscope optique à interférométrie en lumière blanche. Se plaçant au seuil d'ablation, l'évolution temporelle de la réponse optique des matériaux a ensuite été mesurée par interférométrie fréquentielle résolue en temps pour plusieurs durées d'impulsion. Grâce à ces résultats nous avons pu conclure que la densité de porteurs de charges excités nécessaire à l'ablation baissait avec la durée de l'impulsion excitatrice, invalidant de fait un critère physique largement employé dans la littérature : celui de la densité critique d'excitation. Nous avons ensuite simulé numériquement ces expériences, employant le même modèle que précédemment. Aucun critère physique simple n'a pu émerger de ces résultats. Notons que dans le cas du quartz, il a été nécessaire de modifier le jeu de paramètres utilisé jusqu'alors pour obtenir un bon accord avec l'expérience. Ceci révèle sans doute une nouvelle fois les limites du modèle.

Un modèle MRE, associé à un modèle de Drude-Lorentz, a été employé dans ce manuscrit. Après ce que nous venons de voir, il est possible d'en faire un bilan des performances. Rappelons tout d'abord que la formulation que nous avons utilisée est très simple à mettre en œuvre. C'est d'ailleurs dans ce but que ce modèle a pour la première fois été mis au point par B. Rethfeld. Il s'agissait alors de fournir aux expérimentateurs un outil théorique intuitif, mais plus puissant que la simple équation de taux utilisée jusqu'alors pour décrire les populations électroniques. La prise en compte des collisions électroniques via un taux effectif constant, le fait de négliger l'ionisation tunnel ou encore la modulation de la structure de bandes sont autant d'hypothèses simplificatrices contraignantes. Pour autant, peut-on dire de ce modèle qu'il serait, non plus simple, mais simpliste ? Les succès rencontrés au cours du chapitre 3 semblent indiquer que non, de même que le bon accord simulation/expérience présenté dans le

chapitre 4. Il convient toutefois de prendre quelques précautions lorsque l'excitation devient très importante. Ceci est en effet le cas dans toutes les expériences pour lesquelles le modèle fait défaut. Ceci peut justement s'expliquer par le fait que les hypothèses que nous venons de mentionner perdent leur validité dans ce régime. Le domaine de validité de ce modèle simple et intuitif semble se limiter aux intensités modérées. Pour l'étendre, nous pourrions renoncer à certaines des hypothèses formulées plus haut. En particulier, la prise en compte de l'ionisation tunnel via un terme de photoionisation de type Keldysh, malgré les problèmes que nous avons évoqués en section 1.2.2, pourrait constituer une amélioration, de même que la prise en compte de l'évolution du taux de collisions électroniques. De surcroît, pour réellement apprécier les limites du modèle, il serait bon de comparer les résultats obtenus dans ce manuscrit avec ceux d'autres modèles tels qu'un modèle à deux températures ou encore un modèle cinétique utilisant l'équation de Boltzmann.

De nouveaux résultats expérimentaux pourraient être envisagés en améliorant la résolution temporelle de l'expérience. Il est désormais possible d'obtenir des trains d'impulsions attosecondes stabilisées en phase, ouvrant la voie aux expériences à l'échelle du cycle optique. L'utilisation de telles impulsions permettrait sans doute de mieux discriminer les différents processus d'excitation et ce, pour une raison simple : il serait possible de suivre temporellement la densité d'électrons excités directement durant les modulations du champ électrique associé à l'impulsion pompe. La réponse temporelle ainsi obtenue serait alors source de beaucoup d'informations. En effet, l'ionisation multiphotonique comme l'ionisation tunnel sont supposées produire des augmentations brutales de la densité d'excitation directement corrélées aux maxima temporels du champ à l'intérieur du solide. A l'inverse, l'ionisation par impact devrait provoquer une augmentation continue et retardée de cette densité d'excitation. Il serait alors possible de déconvoluer les contributions de ces deux types de processus et ainsi apporter de nouvelles informations sur l'interaction entre une impulsion laser ultra-brève et un matériau diélectrique.

Annexe A

Contributions des différents processus d'ionisation dans les expériences double-pompe

Cette annexe a pour objectif de présenter certains résultats de simulation supplémentaires concernant les contributions des différents processus d'excitation dans le cadre des expériences présentées dans la partie 3.2. Ces données peuvent paraître redondantes avec les données déjà présentées dans la partie 3.3. Voilà pourquoi elles ne figurent pas dans le corps du présent manuscrit.

A.1 Contribution de l'ionisation multiphotonique

L'ionisation multiphotonique assure un rôle déterminant dans les expériences menées même si ce rôle ne transparaît pas nécessairement dans les figures présentées ci-dessous. En effet au vu des figures A.1 et A.2, seule une faible quantité/proportion de porteurs de charges excités sont générés par ce processus en surface et au centre des impulsions, c'est à dire là où cette concentration est la plus importante (moins de 15% pour les figures a) b) et d) et environ 40% pour la figure c)). Pourtant, les électrons créés par ce processus, comme ceux créés par ionisation croisée servent de germes pour l'ionisation par impact.

En valeur absolue (figures A.1), l'évolution spatiale de ces porteurs de charges ne présente pas de surprise notable : la concentration est la plus importante en surface de l'échantillon et au centre des faisceaux. Elle chute ensuite à partir de ce point car l'intensité des impulsions y devient moins grande, soit à cause du profil spatial des impulsions pompes, soit par déplétion de ces dernières. En valeur relative en revanche (figures A.2), les profils présentés sont plus riches. Constatons dans un premier temps que chacune des figures peut être séparée en deux. Au centre des faisceaux ($|r| \lesssim 25\mu m$), l'excitation est essentiellement due à la pompe UV. Sa proportion augmente au fur et à mesure de la propagation car la pompe IR se déplete rapidement et cause de moins en moins d'ionisation par impact ou d'ionisation croisée. Sur les bords ($|r| \gtrsim 25\mu m$), l'ionisation multiphotonique fait figure de processus dominant. La pompe IR ayant un diamètre bien plus important que la pompe UV, nous pouvons considérer que seule

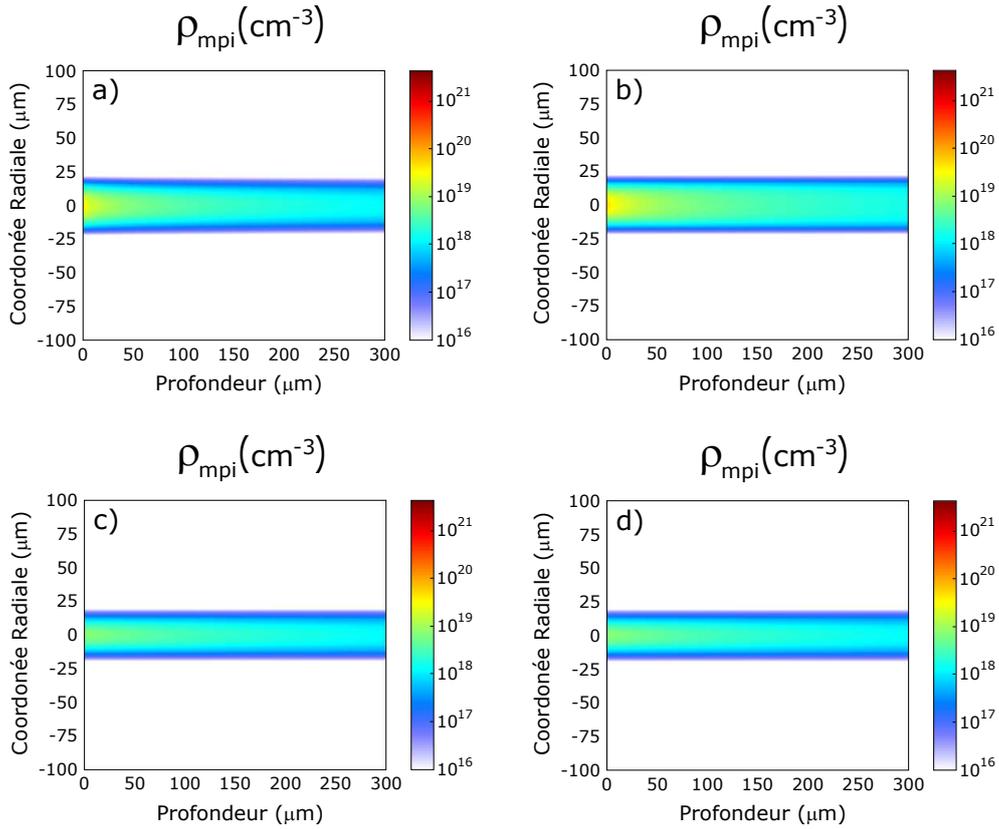


FIGURE A.1 – Valeurs simulées des densités ρ_{mpi} de porteurs de charges excités par l'ionisation multiphotonique en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale des faisceaux incidents. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.

celle-ci est présente. Il n'y a donc pas d'ionisation croisée possible et compte-tenu du faible nombre d'électrons excités, l'ionisation par impact tend à ne pas créer d'électrons supplémentaires.

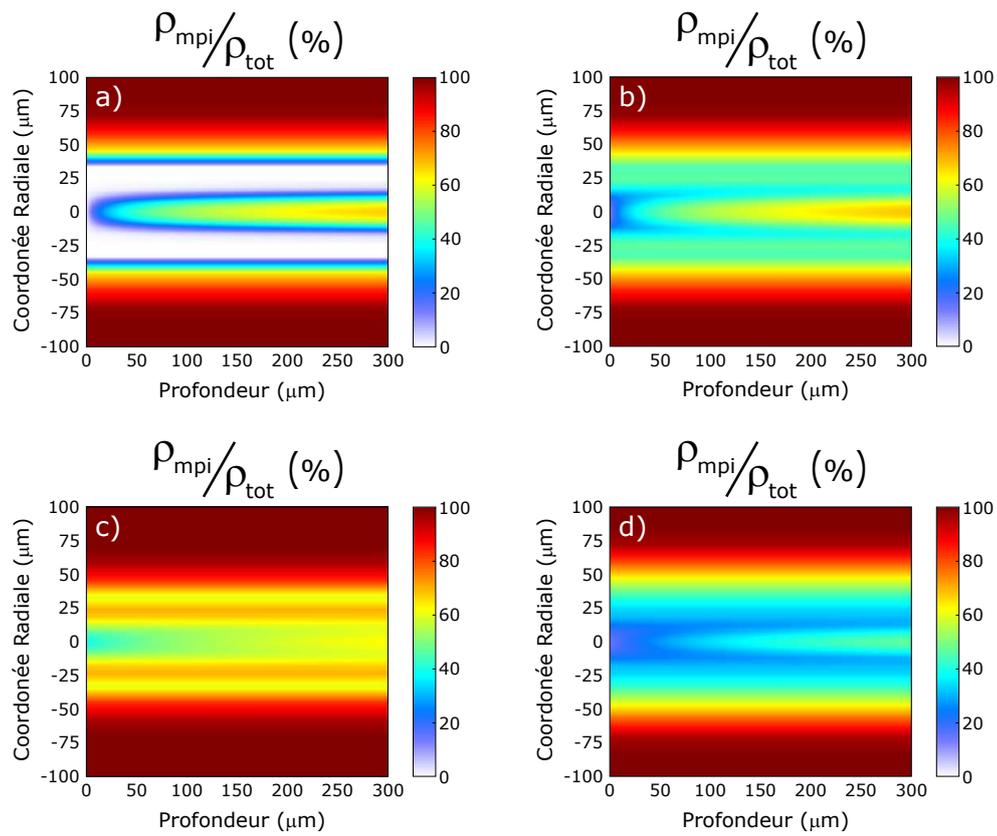


FIGURE A.2 – Valeurs simulées des proportions ρ_{mpi}/ρ_{tot} des densités de porteurs de charges excités par ionisation multiphotonique en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.

A.2 Contribution de l'ionisation par impact

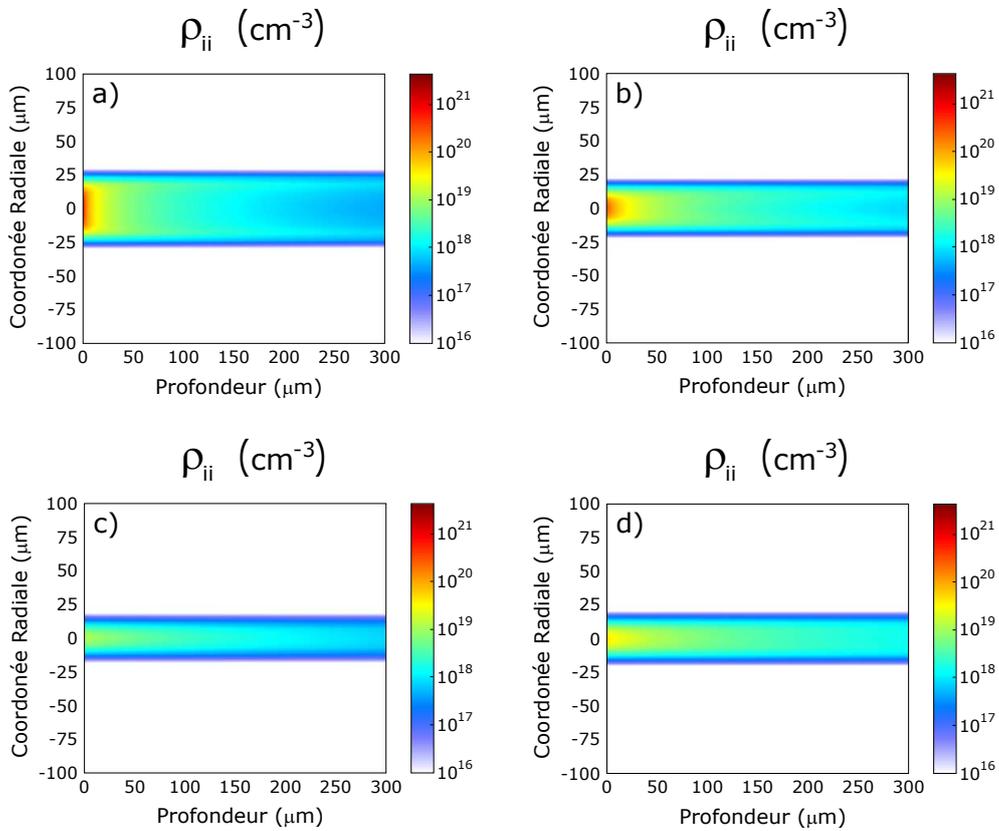


FIGURE A.3 – Valeurs simulées des densités ρ_{ii} de porteurs de charges excités par ionisation par impact en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.

A.3 Contribution de l'ionisation croisée

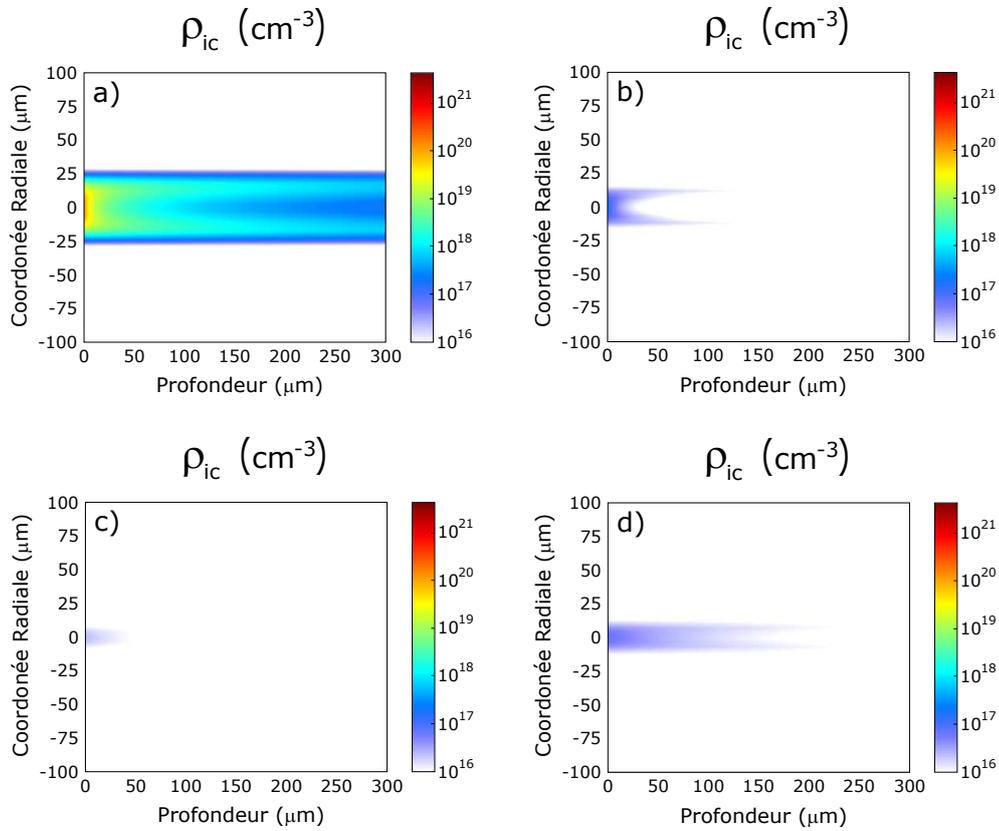


FIGURE A.4 – Valeurs simulées des densités ρ_{ic} de porteurs de charges excités par ionisation croisée en fonction de la profondeur dans l'échantillon et de la coordonnée radiale du faisceau incident. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le tableau 3.1.

*ANNEXE A. CONTRIBUTIONS DES DIFFÉRENTS PROCESSUS
D'IONISATION DANS LES EXPÉRIENCES DOUBLE-POMPE*

Annexe B

Modèle de Drude-Lorentz : dépendance des observables optiques avec la densité d'excitation

B.1 Expression des observables optiques en fonction de l'indice optique complexe

L'objectif de cette annexe est de démontrer la linéarité de la relation entre les deux observables physiques accessibles à l'expérience d'interférométrie fréquentielle et la densité d'excitation d'un solide diélectrique irradié par une impulsion laser femtoseconde. Ces deux observables sont la densité optique induite du matériau ainsi que le déphasage subi par une impulsion se propageant dans ce même matériau. La linéarité de ces relations possède bien entendu un certain domaine de validité que nous précisons. De même, nous effectuerons certaines hypothèses au cours de cette démonstration que nous nous efforcerons de justifier de manière quantitative. Le déphasage et la densité optique induits sont respectivement donnés par les équations 2.27 et 4.1 que nous rappelons ici :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\varphi(\vec{r}, t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{\mathcal{L}} \Re(\Delta n(s, \vec{r}, t)) ds \\ D.O.(\vec{r}, t) = \log_{10} \left(\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}_{exc}(\vec{r}, t)} \right) = \log_{10} \left(\frac{T_0}{T_{exc}(\vec{r}, t)} \right) \end{array} \right. \quad (\text{B.1})$$

où T_0 et T_{exc} sont les facteurs de transmission totaux de l'échantillon respectivement au repos et excité pour une impulsion sonde suivant le chemin \mathcal{L} et de longueur d'onde moyenne λ . Le déphasage est déjà donné en fonction de l'indice optique. En revanche, il convient d'explicitier quelque peu l'expression de la densité optique pour faire apparaître cette quantité. Considérant une tranche de solide excité d'épaisseur infinitésimale δs nous pouvons écrire :

$$T_{exc}(\delta s) = e^{-\frac{2\omega}{c} \Im(n) \delta s} \quad (\text{B.2})$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et ω , la pulsation centrale de l'impulsion. Négligeant la contribution du facteur de réflexion sur la face d'entrée de l'échantillon

(nous reviendrons sur cette hypothèse dans la suite), nous obtenons :

$$T_{exc}(L, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{m=1}^N e^{-\frac{2\omega}{c} \Im(n(s, \vec{r}, t)) \delta s} \quad (\text{B.3})$$

où $N\delta s = L$ l'épaisseur d'échantillon traversée par la sonde le long du chemin \mathcal{L} . Ainsi,

$$D.O.(L, t) = \log_{10}(T_0) - \lim_{N \rightarrow \infty} \log_{10} \left(\prod_{m=1}^N e^{-\frac{2\omega}{c} (n(s, \vec{r}, t)) \delta s} \right) \quad (\text{B.4})$$

$$D.O.(L, t) = \log_{10}(T_0) - \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{m=1}^N \left(-\log_{10}(e) \frac{2\omega}{c} \Im(n(s, \vec{r}, t)) \delta s \right) \quad (\text{B.5})$$

$$D.O.(L, t) = \log_{10}(T_0) + \frac{2\omega \log_{10}(e)}{c} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{m=1}^N \Im(n(s, \vec{r}, t)) \delta s \quad (\text{B.6})$$

Les observables optiques sont ainsi définies en fonction des parties réelle et imaginaire de l'indice optique :

$$\begin{cases} \Delta\varphi(\vec{r}, t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{\mathcal{L}} \Re(\Delta n(s, \vec{r}, t)) ds \\ D.O.(L, t) = \log_{10}(T_0) + \frac{2\omega \log_{10}(e)}{c} \int_{\mathcal{L}} \Im(n(s, \vec{r}, t)) ds \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

B.2 Expressions linéarisées des parties réelles et imaginaires de l'indice optique en fonction de la densité d'excitation

D'après le modèle de Drude-Lorentz que nous avons employé dans l'intégralité de ce manuscrit pour décrire l'indice optique :

$$\begin{aligned} n^2(\vec{r}, t) - 1 = & \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \left(\frac{f_{vb} \rho_{vb}(\vec{r}, t)}{\omega_{vb}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_{vb}} + \frac{f_{ste} \rho_{ste}(\vec{r}, t)}{\omega_{ste}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_{ste}} \right) \\ & - \frac{e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{f_{cb} \rho_{cb}(\vec{r}, t)}{\omega^2 + i\omega/\tau_{coll}} + n_2 I \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

où m_e est la masse d'un électron, f_i , ρ_i et $1/\tau_i$ sont respectivement les forces d'oscillateurs, les densités et les fréquences de collisions des différentes populations électroniques. Enfin, m^* est la masse effective des électrons de conduction, n_2 est l'indice optique non linéaire correspondant à l'effet Kerr optique et I est l'intensité de l'impulsion. Nous nous plaçons ici environ à une picoseconde après le passage de l'impulsion. Ainsi, nous nous trouvons dans un régime intermédiaire où l'excitation du solide a déjà eu lieu et où l'intensité présente dans l'échantillon est nulle. En réalité, cette situation correspond aux plateaux observés sur les signaux de déphasages et facteurs de transmission déjà discutés en section 2.4. La densité d'excitation correspond donc à une

densité d'électrons de conduction dans les cas de matériaux à temps de relaxation long (MgO ou Al_2O_3) et à une densité d'excitons auto-piégés dans le cas matériaux à temps de relaxation court (SiO_2 ou $NaCl$). Dans un cas, il est donc possible de négliger le deuxième terme du membre de droite de l'équation B.8 et dans l'autre cas, le troisième terme. Le calcul qui suit sera effectué pour le premier de ces deux cas mais peut être facilement transposé au second. Ainsi, l'équation devient :

$$n^2(\vec{r}, t) - 1 = \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{f_{vb} \rho_{vb}(\vec{r}, t)}{\omega_{vb}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_{vb}} - \frac{e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{f_{cb} \rho_{cb}(\vec{r}, t)}{\omega^2 + i\omega/\tau_{coll}} \quad (B.9)$$

Nous pouvons alors écrire de manière à simplifier la notation :

$$\underline{n} = (\kappa + i\eta)^{1/2} \quad (B.10)$$

Avec κ et η définis par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa = 1 + \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{(\omega_{vb}^2 - \omega^2) f_{vb} \rho_{vb}}{(\omega_{vb}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_{vb})^2} - \frac{e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{\omega^2 f_{cb} \rho_{cb}}{\omega^4 + (\omega/\tau_{coll})^2} \\ \eta = \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{\omega}{\tau_{vb}} \frac{f_{vb} \rho_{vb}}{(\omega_{vb}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_{vb})^2} + \frac{e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{\omega}{\tau_{coll}} \frac{f_{cb} \rho_{cb}}{\omega^4 + (\omega/\tau_{coll})^2} \end{array} \right. \quad (B.11)$$

Il suit que :

$$\underline{n} = (\kappa^2 + \eta^2)^{1/4} e^{i\frac{\eta}{2\kappa}} \quad (B.12)$$

$$\underline{n} = (\kappa^2 + \eta^2)^{1/4} \left(\cos\left(\frac{\eta}{2\kappa}\right) + i \sin\left(\frac{\eta}{2\kappa}\right) \right) \quad (B.13)$$

Nous cherchons à linéariser l'expression de l'indice optique complexe par rapport à la densité d'excitation. Pour ce faire, il convient d'abord de réexprimer κ et η comme des fonctions de ρ_{cb} uniquement. Puisque nous avons négligé le piégeage, rappelons que $\rho_{vb} = \rho_{vb,0} - \rho_{cb}$. Ainsi,

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa = 1 + \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{(\omega_{vb}^2 - \omega^2) f_{vb} (\rho_{vb,0} - \rho_{cb})}{(\omega_{vb}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_{vb})^2} - \frac{e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{\omega^2 f_{cb} \rho_{cb}}{\omega^4 + (\omega/\tau_{coll})^2} \\ \eta = \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{\omega}{\tau_{vb}} \frac{f_{vb} (\rho_{vb,0} - \rho_{cb})}{(\omega_{vb}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_{vb})^2} + \frac{e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{\omega}{\tau_{coll}} \frac{f_{cb} \rho_{cb}}{\omega^4 + (\omega/\tau_{coll})^2} \end{array} \right. \quad (B.14)$$

Soit,

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa = 1 + \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{(\omega_{vb}^2 - \omega^2) f_{vb} \rho_{vb,0}}{(\omega_{vb}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_{vb})^2} - \frac{e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{\omega^2 f_{cb}/m^*}{\omega^4 + (\omega/\tau_{coll})^2} + \frac{(\omega_{vb}^2 - \omega^2) f_{vb}/m_e}{(\omega_{vb}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_{vb})^2} \right) \rho_{cb} \\ \eta = \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \frac{\omega}{\tau_{vb}} \frac{f_{vb} \rho_{vb,0}}{(\omega_{vb}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_{vb})^2} + \frac{e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{\omega}{\tau_{coll}} \frac{f_{cb}/m^*}{\omega^4 + (\omega/\tau_{coll})^2} - \frac{\omega}{\tau_{vb}} \frac{f_{vb}/m_e}{(\omega_{vb}^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_{vb})^2} \right) \rho_{cb} \end{array} \right. \quad (B.15)$$

Il est ainsi possible de définir κ_0 , κ_1 , η_0 et η_1 tels que

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} = \kappa_1 \left(\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right) \\ \eta = \eta_0 + \eta_1 \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} = \eta_1 \left(\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right) \end{array} \right. \quad (B.16)$$

Les parties réelles et imaginaires ne dépendent alors plus que de constantes ainsi que du rapport $\frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}$. Ainsi,

$$\begin{aligned} \underline{n} \left(\frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right) &= \left[\kappa_1^2 \left(\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2 + \eta_1^2 \left(\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2 \right]^{1/4} \\ &\cdot \left[\cos \left(\frac{\eta_1}{2\kappa_1} \left(\frac{\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}}{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}} \right) \right) + i \sin \left(\frac{\eta_1}{2\kappa_1} \left(\frac{\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}}{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}} \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

En considérant une faible excitation telle que $\rho_{cb} \ll \rho_{vb,0}$, il est alors possible d'effectuer un développement limité au premier ordre autour de 0 de ces deux fonctions de $\rho_{cb} \ll \rho_{vb,0}$. Calculons tout d'abord la dérivée première de l'indice optique par rapport à cette variable :

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{n}}{d\left(\frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}\right)} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \left[\kappa_1^2 \left(\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2 + \eta_1^2 \left(\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2 \right] \\ &\cdot \left[\kappa_1^2 \left(\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2 + \eta_1^2 \left(\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2 \right]^{-3/4} \\ &\cdot \left[\cos \left(\frac{\eta_1}{2\kappa_1} \left(\frac{\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}}{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}} \right) \right) + i \sin \left(\frac{\eta_1}{2\kappa_1} \left(\frac{\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}}{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}} \right) \right) \right] \quad (\text{B.18}) \\ &+ \frac{\eta_1}{2\kappa_1} \left(\frac{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\eta_0}{\eta_1}}{\left(\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2} \right) \left[\kappa_1^2 \left(\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2 + \eta_1^2 \left(\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)^2 \right]^{-3/4} \\ &\cdot \left[-\sin \left(\frac{\eta_1}{2\kappa_1} \left(\frac{\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}}{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}} \right) \right) + i \cos \left(\frac{\eta_1}{2\kappa_1} \left(\frac{\frac{\eta_0}{\eta_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}}{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}}} \right) \right) \right] \end{aligned}$$

Nous pouvons ainsi définir des constantes α , β , γ et δ telles que :

$$\begin{cases} \Re(\underline{n}) \approx \alpha + \beta \rho_{cb} \\ \Im(\underline{n}) \approx \gamma + \delta \rho_{cb} \end{cases} \quad (\text{B.19})$$

avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \Re \left(\underline{n} \left(\frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} = 0 \right) \right) = (\kappa_0^2 + \eta_0^2)^{1/4} \cos \left(\frac{\eta_0}{2\kappa_0} \right) \\ \beta = \frac{1}{\rho_{vb,0}} \Re \left(\left(\frac{dn}{d \left(\frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)} \right)_0 \right) = -\frac{1}{\rho_{vb,0}} (\kappa_0^2 + \eta_0^2)^{1/4} \frac{\eta_1}{2\kappa_1} \frac{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\eta_0}{\eta_1}}{\left(\frac{\kappa_0}{\kappa_1} \right)^2} \sin \left(\frac{\eta_0}{2\kappa_0} \right) \\ \gamma = \Im \left(\underline{n} \left(\frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} = 0 \right) \right) = (\kappa_0^2 + \eta_0^2)^{1/4} \sin \left(\frac{\eta_0}{2\kappa_0} \right) \\ \delta = \frac{1}{\rho_{vb,0}} \Im \left(\left(\frac{dn}{d \left(\frac{\rho_{cb}}{\rho_{vb,0}} \right)} \right)_0 \right) = \frac{1}{\rho_{vb,0}} (\kappa_0^2 + \eta_0^2)^{1/4} \frac{\eta_1}{2\kappa_1} \frac{\frac{\kappa_0}{\kappa_1} + \frac{\eta_0}{\eta_1}}{\left(\frac{\kappa_0}{\kappa_1} \right)^2} \cos \left(\frac{\eta_0}{2\kappa_0} \right) \end{array} \right. \quad (\text{B.20})$$

Ceci est toujours vrai à condition de respecter les hypothèses précédemment énoncées :

- Bien entendu, ce calcul s'est effectué dans le cadre du modèle de Drude-Lorentz, il s'agit donc de respecter les hypothèses inhérentes à ce dernier.
- $\rho_{cb} \ll \rho_{vb,0}$, ceci correspond à une excitation inférieure à 1% de la bande de valence
- Dans le cas des matériaux à temps de relaxation longs (Al_2O_3 et MgO en ce qui nous concerne), le piégeage est négligé. Ceci revient à considérer la densité d'excitation juste après (environ 1ps après l'impulsion).
- Dans le cas des matériaux à temps de relaxation courts (SiO_2 et $NaCl$ en ce qui nous concerne), le piégeage n'est jamais négligeable. Il suffit alors simplement de considérer la densité de STE et non la densité d'électrons de conduction comme la densité d'excitation.

B.3 Expressions simplifiées des observables optiques en fonction de la densité d'excitation

Reprenons maintenant les expressions B.7 du déphasage et de la densité optique en fonction de l'indice optique et injectons-y les équations B.20. Nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\varphi(\vec{r}) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{\mathcal{L}} (\alpha + \beta \rho_{cb}(s, \vec{r}) - \alpha) ds \\ D.O.(\vec{r}) = \log_{10}(T_0) + \frac{2\omega \log_{10}(e)}{c} \int_0^L (\gamma + \delta \rho_{cb}(s, \vec{r})) ds \end{array} \right. \quad (\text{B.21})$$

Soit,

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\varphi(\vec{r}) = \frac{2\pi\beta}{\lambda} \int_{\mathcal{L}} \rho_{cb}(s, \vec{r}) ds \\ D.O.(\vec{r}) = \log_{10}(T_0) + \frac{2\omega\gamma L \log_{10}(e)}{c} + \frac{2\omega\delta \log_{10}(e)}{c} \int_0^L \rho_{cb}(s, \vec{r}) ds \end{array} \right. \quad (\text{B.22})$$

Or les premier et deuxième termes du membre de droite de la seconde équation sont en réalité opposés. En effet, il s'agit dans les deux cas du logarithme du facteur de transmission du solide au repos (i.e. lorsque la densité d'excitation est nulle). Finalement,

$$\begin{cases} \Delta\varphi(\vec{r}) = \frac{2\pi\beta}{\lambda} \int_{\mathcal{L}} \rho_{cb}(s, \vec{r}) ds \\ D.O.(\vec{r}) = \frac{2\omega\delta \log_{10}(e)}{c} \int_0^L \rho_{cb}(s, \vec{r}) ds \end{cases} \quad (\text{B.23})$$

Dans le régime dans lequel nous nous sommes placé ($\rho_{cb} \ll \rho_{vb,0}$), l'ionisation multiphotonique est le processus largement dominant. Ainsi, nous pouvons effectuer la simplification suivante sur l'équation d'évolution de la densité d'excitation :

$$\frac{\partial \rho_{cb}(\vec{r}, z, t)}{\partial t} = \sigma_n \rho_{vb,0} I^n(\vec{r}, z, t) \quad (\text{B.24})$$

Nous allons faire une hypothèse supplémentaire : celle de la non-déplétion de la pompe. En ne considérant que l'absorption multiphotonique, nous avons :

$$\frac{\partial I(\vec{r}, z, t)}{\partial z} = -n\hbar\omega\sigma_n\rho_{vb,0}I^n(\vec{r}, z, t) \quad (\text{B.25})$$

En intégrant cette équation différentielle sur une longueur L de solide, nous obtenons :

$$I(\vec{r}, z, t) = \frac{I_0(\vec{r}, t)}{\left(1 + (n-1)n\hbar\omega\sigma_n\rho_{vb,0}I_0^{n-1}(\vec{r}, t)L\right)^{\frac{1}{n-1}}} \quad (\text{B.26})$$

L'hypothèse de non-déplétion de la pompe revient donc à considérer que :

$$\frac{1}{\left(1 + (n-1)n\hbar\omega\sigma_n\rho_{vb,0}I_0^{n-1}(\vec{r}, t)L\right)^{\frac{1}{n-1}}} \leq \frac{1}{\left(1 + (n-1)n\hbar\omega\sigma_n\rho_{vb,0}I_{0,max}^{n-1}L\right)^{\frac{1}{n-1}}} \approx 1 \quad (\text{B.27})$$

Soit,

$$n\hbar\omega\sigma_n\rho_{vb,0}I_{0,max}^{n-1}L \ll 1 \quad (\text{B.28})$$

Dans les différents solides que nous considérons dans ce manuscrit, avec les paramètres utilisés jusqu'à présent, pour des impulsions à $800nm$ et pour une épaisseur d'échantillon traversée d'environ $1mm$, ceci revient à :

$$\begin{cases} SiO_2 \implies I \ll 21 TW/cm^2 \\ Al_2O_3 \implies I \ll 11 TW/cm^2 \\ MgO \implies I \ll 10 TW/cm^2 \end{cases} \quad (\text{B.29})$$

Moyennant ces approximations, nous nous retrouvons avec :

$$\int_{\mathcal{L}} \rho_{cb}(s, \vec{r}) ds = \int_{\mathcal{L}} \int_{-\infty}^T \frac{\partial \rho_{cb}(s, \vec{r}, t)}{\partial t} dt ds \quad (\text{B.30})$$

$$\approx \int_{\mathcal{L}} \int_{-\infty}^T \sigma_n \rho_{vb,0} I_0^n \left(r_p(s) + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_p(s)}{r_p(s)}, t \right) dt ds \quad (\text{B.31})$$

où T est l'instant où la mesure est prise (dans notre cas, $1ps$ après le passage de la pompe), r_p la distance du centre du faisceau sonde en s par rapport à l'axe optique du faisceau pompe et I_0 l'intensité de l'impulsion pompe prise gaussienne telle que :

$$I_0(\vec{r}_p, t) = I_{0,max} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} e^{-\left(\frac{\vec{r}_p}{w_0}\right)^2} \quad (\text{B.32})$$

Comme

$$\int_{-\infty}^T \sigma_n \rho_{vb,0} I_0^n \left(r_p(s) + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_p(s)}{r_p(s)}, t \right) dt = \sigma_n \rho_{vb,0} \int_{-\infty}^{\infty} I_0^n \left(r_p(s) + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_p(s)}{r_p(s)}, t \right) dt \quad (\text{B.33})$$

Nous obtenons :

$$\int_{\mathcal{L}} \rho_{cb}(s, \vec{r}) ds \approx \sigma_n \rho_{vb,0} I_{0,max}^n \int_{\mathcal{L}} e^{-\left(\frac{r_p(s) + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_p(s)}{r_p(s)}}{w_0}\right)^2} ds \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} dt \quad (\text{B.34})$$

Soit,

$$\int_{\mathcal{L}} \rho_{cb} ds \approx \tau \sqrt{2\pi} \sigma_n \rho_{vb,0} I_{0,max}^n \int_{\mathcal{L}} e^{-\left(\frac{r_p(s) + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_p(s)}{r_p(s)}}{w_0}\right)^2} ds \quad (\text{B.35})$$

Cette dernière intégrale ne dépend que des conditions expérimentales, à savoir l'angle existant (ou non) entre la pompe et la sonde ainsi que le diamètre w_0 du faisceau. Ce terme peut donc être considéré comme constant pour une géométrie expérimentale donnée. Remarquons d'ailleurs que si les directions de propagation de la pompe et la sonde sont colinéaires, le terme à l'intérieur de l'intégrale est constant. En injectant ceci dans les équations B.23, nous obtenons finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\varphi(\vec{r}) \approx \frac{2\pi\beta}{\lambda} \tau \sqrt{2\pi} \sigma_n \rho_{vb,0} \left(\int_{\mathcal{L}} e^{-\left(\frac{r_p(s) + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_p(s)}{r_p(s)}}{w_0}\right)^2} ds \right) I_{0,max}^n \propto I_{0,max}^n \\ D.O.(\vec{r}) \approx \frac{2\omega\delta \log_{10}(e)}{c} \tau \sqrt{2\pi} \sigma_n \rho_{vb,0} \left(\int_{\mathcal{L}} e^{-\left(\frac{r_p(s) + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_p(s)}{r_p(s)}}{w_0}\right)^2} ds \right) I_{0,max}^n \propto I_{0,max}^n \end{array} \right. \quad (\text{B.36})$$

Nous aboutissons donc, en régime de faible excitation, à des relations linéaires entre d'une part, les observables optiques accessibles à l'expérience, et d'autre part la puissance n de l'intensité de l'impulsion pompe. Cette linéarité a été vérifiée expérimentalement par Quéré *et al.* ([56, 32]) pour les trois solides employés dans les résultats de ce manuscrit. D'ailleurs, nous pouvons observer que les domaines de validité en intensité obtenus dans l'article [56] correspondent approximativement aux valeurs présentées à l'équation B.29. Ces résultats ont été confirmés par Temnov *et al.* ([124]) avec des échantillons de SiO_2 et Al_2O_3 . C'est également ce que nous obtenons pour les faibles intensités dans la figure 4.4 dans Al_2O_3 .

*ANNEXE B. MODÈLE DE DRUDE-LORENTZ : DÉPENDANCE DES
OBSERVABLES OPTIQUES AVEC LA DENSITÉ D'EXCITATION*

Publications et actes de conférences

Actes de conférences

2nd Workshop on Progress on Ultrafast Laser Modification of Materials, Juin 2016, Neuchâtel, Suisse

Session Poster : Femtosecond laser-induced modifications of dielectric materials : Investigation of fundamental mechanisms.

GDR Ultrafast Phenomena, Septembre 2016, Paris, France

Session Poster : Femtosecond laser-induced modifications of dielectric materials : Investigation of fundamental mechanisms.

Conference on Laser and Electro-Optics Europe 2017, Juin 2017, Munich, Allemagne

Présentation orale : Modeling fundamental mechanisms involved in femtosecond laser induced modification of dielectric materials.

International Conference on Laser Ablation 2017, Septembre 2017, Marseille, France

Session poster : Time-resolved investigation of laser-dielectric interaction mechanisms.

SPIE Laser damage, Septembre 2017, Boulder, USA

Présentation orale : Time-resolved investigation of laser-dielectric interaction mechanisms

Publications

B. Momgaudis, S. Guizard, A. Bildé, and A. Melninkaitis. Nonlinear refractive index measurements using time-resolved digital holography. *Optics Letters*, 43(2) :304-307, 2018



Optics Letters

Nonlinear refractive index measurements using time-resolved digital holography

BALYS MOMGAUDIS,^{1,*} STEPHANE GUIZARD,² ALLAN BILDE,² AND ANDRIUS MELNINKAITIS¹

¹Vilnius University, Laser Research Center, Sauletekio al. 10, 10223 Vilnius, Lithuania

²Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, Palaiseau 91128, France

*Corresponding author: baly.momgaudis@ff.stud.vu.lt

Received 4 October 2017; revised 1 December 2017; accepted 11 December 2017; posted 12 December 2017 (Doc. ID 308416); published 11 January 2018

In this Letter, a novel method to evaluate nonlinear refractive index using time-resolved digital holographic microscopy is introduced. To demonstrate the viability of the method, cross-correlative nonlinear refractive index values for sapphire are measured experimentally: $2.75 \cdot 10^{-20}$ m²/W at 1030 nm and $4.10 \cdot 10^{-20}$ m²/W 515 nm wavelengths. The obtained results for sapphire are compared to those available in literature obtained by other methods. © 2018 Optical Society of America

OCIS codes: (190.4400) Nonlinear optics, materials; (190.3270) Kerr effect; (090.1995) Digital holography.

<https://doi.org/10.1364/OL.43.000304>

Nonlinear refractive index (n_2) determined by the optical Kerr $X(3)$ effect is an important material parameter in many precision applications such as optical switching and ultra-fast pulse shape control. It also plays an important role in nonlinear propagation of light leading to self-focusing and optical damage. There are many established methods to measure n_2 [1–6]; however, each has its limitations. For example, z -scan [1] or spatial profile analysis [2] is commonly used because of their simplicity. In their case, a signal is observed after the propagation through the sample and, in principle, could be distorted by spatial or temporal integration of the signal. Similarly, a method of power-dependent focus that analyzes the position of optical damage as a result of self-focusing [3] is even more straightforward; however, the formation of optical damage is not always well defined in space and could result from competing nonlinear processes which may influence the measurement. Moreover, these methods can only measure the self-induced n_2 while, for some applications such as fiber optics [7], optical pulse switching [8], and two-pulse nonlinear interaction [9], cross-phase modulation coefficient, and the induced birefringence could be of interest. This limitation was addressed with a time-resolved Z -scan [10]. However, it still lacks spatial resolution and is based on a cross-correlative method and, therefore, cannot account for pulse asymmetry in temporal or spatial coordinates.

In order to obtain all the components of the nonlinear susceptibility tensor, degenerate four-wave mixing (DFWM) [4]

and three-wave mixing (TWM) [5] techniques were proposed. DFWM is limited by the sensitive to proper alignment as at least three beams must be precisely overlapped in time and space, while TWM has signal separation issues, as the signal is of the same wavelength as the pump. Moreover, the signal is proportional to intensity; therefore, only $|X(3)|^2$ can be evaluated, and nonlinear absorption and refraction cannot be distinguished.

In this Letter, a new method based on a single-shot pump-probe digital holography [11] is introduced and used to image the intensity-induced phase shift and evaluate n_2 . This method is closely related to interferometric methods [6], but has all the advantages of digital holography [12,13]. In addition to high temporal and spatial resolution, the method has the ability to distinguish the nonlinear refraction from absorption, evaluate the absolute nondegenerate nonlinear refractive index, and determine the sign, dispersion, and induced birefringence. To show the viability of the method, the measurements of Kerr-effect-induced birefringence in Al_2O_3 were completed using a time-resolved digital holographic pump-probe setup at two different wavelengths.

In the experimental setup, shown in Fig. 1, the light of a 1030 nm wavelength and 480 fs duration at full width at half-maximum (FWHM) from a femtosecond Yb:KGW laser source is separated into two parts using a polarizing beam splitter. The probe part is directed into a non-collinear optical parametric amplifier (NOPA), where it is used for white light supercontinuum and third-harmonic (343 nm) pumping pulse generation. The short wavelength light is used to amplify the supercontinuum around a 525 nm wavelength in a two-step amplification scheme within a single BBO crystal. The process is described in detail in Ref. [14]. This wide spectrum pulse is compressed to 30 fs at FWHM using a fused quartz prism compressor, measuring the duration with a second-harmonic scanning autocorrelator.

This probe pulse of linear polarized light with an electric field vector oriented vertically with respect to the surface of the optical table (V polarized) and a 525 nm central wavelength passes through a mechanical delay line into a Mach-Zehnder interferometer. In order to obtain high resolution and wide area of interference inside the object branch, the light is collected

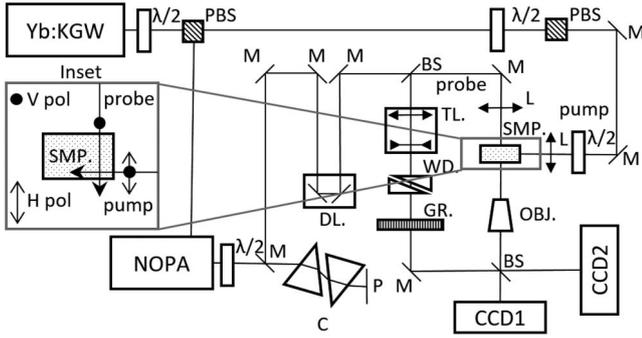


Fig. 1. Experimental setup of nonlinear refractive index measurements. PBS, polarizing beam splitter; M, mirrors; BS, neutral beam splitters; P, periscope; C, prism compressor; GR, diffraction grating; WD, glass wedges; OBJ, microscope objective; SMP, sapphire sample; TL, telescope; DL, delay line; CCD1, holography registration; CCD2, object view.

using a 0.65 NA and 20× magnification microscope objective and imaged on the CCD2 camera. In order to compensate for the group velocity dispersion due to the microscope objective, the amount of glass in the reference branch is adjusted using fused quartz wedges. While overlapping short pulses at an angle, the area of interference is limited due to projecting the temporal coordinate onto spatial. This is solved by using a diffraction grating with a period of 10 μm in a reference branch. The grating produces a tilt of wavefront extending the area of high contrast.

The second part of laser light is used as a pump pulse for the experiment and is directed to the sample through multiple mirrors to match the long optical path the probe pulse passes inside the NOPA. Before the pump reaches the sample, the energy and polarization of the pulse are adjusted with half-wavelength plates and a polarizing beam splitter. The light is focused onto the surface of a sapphire sample with dimensions 5 × 5 × 5 mm and random crystal lattice orientation using a 15 cm focal length lens. The beam is focused 0.5 mm from the surface facing the objective. The pump and the probe are aligned to overlap perpendicularly, and the pump is propagating in the object plane parallel to the surface of the optical table. In the case of the experiment with a 515 nm pump, an additional BBO crystal is placed inside the pump path, and the generated light is separated from the first harmonic with dichroic mirrors.

During the experiment, the response of sapphire to the irradiation of high-intensity laser light is registered. The field of view is a 200 × 200 μm area centered on point 370 μm behind the surface where the pump enters the sample. The excitation is observed in temporal steps of 50 fs from the moment the light enters the field of view up to 1 ps probe delay. In the experiments, 1030 and 515 nm central wavelengths, 470 and 340 fs FWHM duration pump pulses were used with corresponding focal spot sizes of 63 and 43 μm diameter at an intensity level of e^{-2} . The diameters were measured beforehand, imaging the pump focal spot onto a CCD camera.

The material response was recorded using the method of digital holographic microscopy [15]. The probe pulse in the object branch was used to register the change in the optical path induced by the laser light, as it creates an intensity-dependent change in the refractive index. While the probe is propagating

through such excited media, the phase front experiences a delay, which induces a shift in the interference pattern proportional to intensity. This effect is known as cross-phase modulation [16]. An interference image of out-of-focus distortion is registered on CCD1, while CCD2 is used to maintain the focal plane when moving the sample; see Fig. 1. This image is used to numerically reconstruct the amplitude and phase of the probe, with an algorithm based on a fast Fourier transformation and convolution approach, described in Ref. [15].

In order to evaluate the nonlinear refractive index of sapphire, experimental data were compared to the results of numerical modeling. The evaluation was done by modeling the pump-probe experiment using a split step method [17]. The nonlinear Schrödinger Eq. (1) was used to model pump propagation, while Eq. (2) was used for probe pulse propagation through an excited medium. The calculations were done assuming both pulses could be defined as three-dimensional (3D) Gaussian functions in spatial coordinates and represented on a 3D numerical grid:

$$\frac{\partial E_1}{\partial z} = \frac{i}{2k_1} \left(\frac{\partial^2 E_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_1}{\partial y^2} \right) + iC_1 |E_1|^2 E_1 + \frac{1}{u_{01}} \frac{\partial E_1}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial E_2}{\partial z} = \frac{i}{2k_2} \left(\frac{\partial^2 E_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_2}{\partial y^2} \right) + iC_2 |E_1|^2 E_2 - \frac{1}{u_{02}} \frac{\partial E_2}{\partial t} + \frac{g_{02}}{2} \frac{\partial^2 E_2}{\partial t^2}, \quad (2)$$

$$C_1 = ck_1 \epsilon_0 n_2 / 2, \quad (3)$$

$$C_2 = ck_2 \epsilon_0 n_2. \quad (4)$$

Here $E_{1,2}$ is a complex electrical field amplitude, x, y, z, t are space and time coordinates, i is an imaginary unit, C is a nonlinear focusing coefficient, I is intensity, u_0 is group velocity, g_0 is the group velocity dispersion coefficient, c is the speed of light in vacuum, k is the wave number in a medium, ϵ_0 is vacuum permittivity, and n_2 is the nonlinear refractive index. Equations (1) and (2) denote the parameters of the pump and probe, respectively. The self-focusing parameter C_1 and cross-phase modulation coefficient C_2 differ by a multiplier of 2 for V-V polarization [18], as in Eqs. (3) and (4), and $\frac{2}{3}$ for H-V polarized pump-probe due to cross-phase modulation dependence on polarization in isotropic media [16], assuming the anisotropy in sapphire is small.

In the case of the pump pulse, group velocity dispersion and cross-phase modulation are negligible, since the pulse duration is relatively long, and the probe pulse intensity is low; therefore, they are not included in the calculations. In the case of the probe pulse, there are no self-induced modulations due to low intensity and therefore, the nonlinear factors can be excluded however, it is relatively short and, therefore, the duration of the pulse is affected by group velocity dispersion. Accounting for cross-phase modulation is of high importance, since the pump pulse produces high intensities, and the experimentally registered signal is essentially of this nature. Nonlinear absorption was not included since for the investigated intensities of the pump pulse the evaluated impact was negligible.

The calculations were done for the pump and probe separately, while tracking the relative positions of both and accounting for cross-phase modulation where they overlap. A resulting

phase shift due to cross-phase modulation was evaluated by calculating the average phase shift of different probe time slices, where the probe intensity at the center exceeds e^{-2} of peak intensity, thus accounting for motion blur. Such two-dimensional phase maps were rescaled and compared to experimental data using a root-mean-square (RMS) algorithm. The experimental data obtained close to the surface, in regime, before nonlinear absorption and electron plasma generation takes place, were used in comparison. The n_2 was evaluated by iterating between different n_2 values in the model and finding the error minimum. The most important parameters used in the calculations are given in Table 1.

During the experiment, the time-dependent nonlinear response of sapphire to light polarized vertically (V) and horizontally (H) in reference to a table surface for several pump pulse energies, given in Table 2, were investigated, and a nonlinear refractive index for cross-phase modulation was evaluated.

The response of sapphire was successfully recorded experimentally using time-resolved digital holography and compared to data from propagation modeling. Two of the registered phase shift maps are given in Fig. 2, while Fig. 3 displays the comparison. Using the code for nonlinear propagation, we evaluated the nonlinear refractive index corresponding to the least value of RMS error. The evaluated nonlinear refractive indices for different pump pulse energies and polarizations are given in Table 2. The results for the V-V polarization experiment compare well with those found in the literature [19–25]. A nonlinear refractive index at a 1064 nm wavelength for sapphire ranges from 2.5 to $3.11 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ [21,22] while, for a 532 nm wavelength, it ranges from 3.31 – $5.67 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ [20,23] and decreases with the wavelength, as expected. Results for the V-H experiment are larger than V-V by 15–20%, which could be an artifact, resulting from using a cross-phase modulation coefficient of $\frac{2}{3}$ intended for isotropic materials for sapphire which is slightly anisotropic. The modeling was done

Table 1. Modeling Parameters for Nonlinear Refractive Index Evaluation

Parameter	Pump 1 h	Pump 2 h	Probe
Duration (FWHM)	480 fs	340 fs	30 fs
Diameter (e^{-2})	63 μm	43 μm	450 μm
Central wavelength	1030 nm	515 nm	525 nm
n (ordinary)	1.75	1.77	1.77

Table 2. Evaluated Nonlinear Refractive Index for a 1030 nm Pumping Pulse, 12.7–19.0 uJ, and for a 515 nm Pumping Pulse 2–3.6 uJ

Energy	V-V Polarization		V-H Polarization	
	1030 nm Wavelength Pump			
12.7 uJ	$2.70 \pm 0.33 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$	$3.15 \pm 0.52 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$		
15.8 uJ	$2.85 \pm 0.30 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$	$3.15 \pm 0.43 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$		
19.0 uJ	$2.70 \pm 0.27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$	$3.15 \pm 0.39 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$		
515 nm Wavelength Pump				
2.0 uJ	$3.84 \pm 0.67 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$	$4.80 \pm 1.36 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$		
2.8 uJ	$4.16 \pm 0.54 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$	$4.96 \pm 1.15 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$		
3.6 uJ	$4.32 \pm 0.46 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$	$4.96 \pm 0.83 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$		

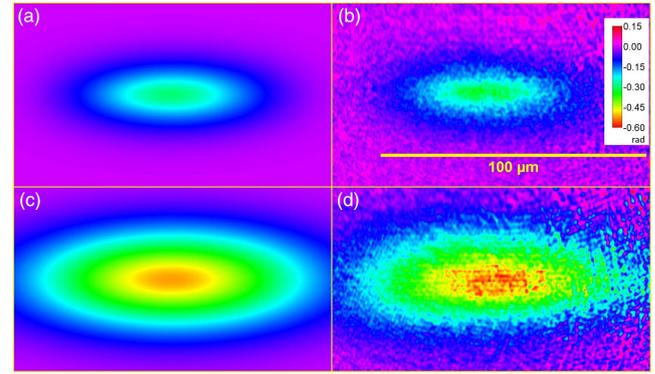


Fig. 2. Comparison between (a), (c) modeling and (b), (d) experimental phase shift results in radians for (a), (b) 515 and (c), (d) 1030 nm pumping pulses V-V polarization 2.8 and 15.8 uJ, respectively.

under the assumption that the birefringence is small—such an assumption can be made, taking into account values presented in Ref. [22] which gives a 6% difference between orientations. This larger difference in the evaluated refractive index borderlines the experimental error. The higher value of n_2 could be of anisotropic nature, as some higher values could be expected for

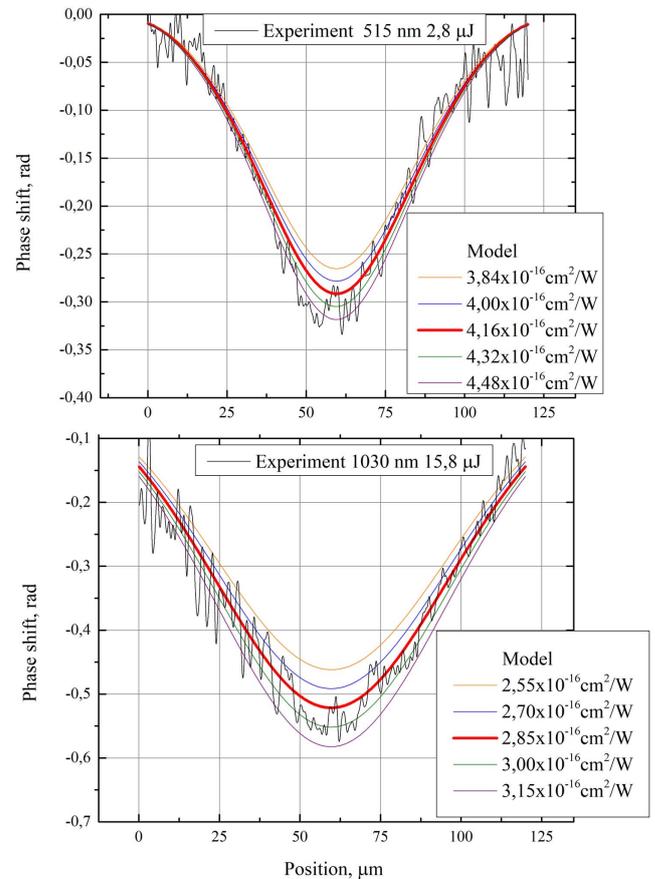


Fig. 3. Comparison between experimental and numerical modeling horizontal phase shift cross sections for V-V polarization with different nonlinear refractive index values used for modeling indicated on the legend.

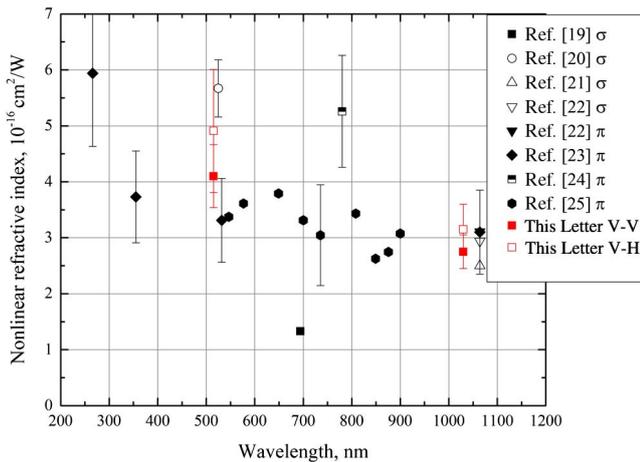


Fig. 4. Comparison of the nonlinear refractive index of sapphire evaluated in this Letter to that found in literature for kLc axis, π , σ polarizations.

shorter wavelengths, accounting for the data in Ref. [20]. However, there are not enough data to determine if the difference arises from induced birefringence or anisotropy, and further investigation is needed. A more detailed comparison of nonlinear refractive indices for Al_2O_3 from literature is presented in Fig. 4.

To sum up, the proposed single-shot holographic method presents multiple benefits: it can be used to evaluate the absolute nonlinear refractive index and the sign. Due to a short probing pulse (30 fs) and high spatial ($< 2 \mu\text{m}$) resolution, the observed signal is only weakly integrated; thus, a different physical process can be distinguished in time and space. The method is relatively straightforward. The system can be further simplified for exclusively n_2 measurements as sub-pump duration probe is only required for high intensities. The alignment is simple and can be assisted by the camera used to register the response. Furthermore, the system does not constrain the size of the sample, if the position of the synchronized pump pulse is in the field of view.

Despite multiple benefits, the method also has several drawbacks: it requires software and hardware for holographic image reconstruction and a complex light propagation code for evaluation of nonlinear refractive index. The measurement accuracy is influenced by several factors—it is sensitive to the characterization accuracy of pump and probe pulses—any error in evaluating the parameters would carry to the evaluation of a nonlinear refractive index. This, as well as any major differences in the shape of the pump pulse from an ideal Gaussian shape, would decrease the accuracy of the evaluation, as such distortions would influence the experimentally obtained data and contradict the assumptions of the modeling. This could be accounted for as long as the shape of the pulse is known, changing the initial description of the pump pulse in the model. The error of the measurement is also affected by speckle noise inherent to holographic reconstruction. The noise can be diminished by averaging multiple holograms under the same

conditions or employing noise reduction algorithms such as [26]. Averaging may also reduce the influence of the shape and intensity fluctuations of the pump pulse.

In conclusion, for the first time, to the best of our knowledge, nonlinear refractive indices for two different wavelengths and polarizations were measured successfully using time-resolved digital holography and numerical modeling, confirming the suitability of the method for this kind of measurement. Using the method, nondegenerate nonlinear refractive indices for Al_2O_3 were evaluated for two wavelengths and for polarizations $4.10 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ at 515 nm and $2.75 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ at 1030 nm for parallel polarized pulses, and $4.95 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ at 515 nm and $3.10 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ at 1030 nm for cross-polarized pulses. Further investigation is necessary to determine if the higher value of the coefficient for cross-polarized pulses is due to birefringence or anisotropy of the sample.

Funding. Lietuvos Mokslo Taryba (TAP LZ 05/2014).

REFERENCES

1. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
2. D. Weaire, B. Wherrett, D. Miller, and S. Smith, *Op. Lett.* **4**, 331 (1979).
3. W. L. Smith, J. Bechtel, and N. Bloembergen, *Phys. Rev. B* **12**, 706 (1975).
4. S. Friberg and P. Smith, *IEEE J. Quantum Electron.* **23**, 2089 (1987).
5. R. Adair, L. L. Chase, and S. Payne, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 875 (1987).
6. D. Milam and M. Weber, *J. Appl. Phys.* **47**, 2497 (1976).
7. G. P. Agrawal, P. Baldeck, and R. Alfano, *Phys. Rev. A* **40**, 5063 (1989).
8. N. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1083 (2002).
9. A. A. Ishaaya, T. D. Grow, S. Ghosh, L. T. Vuong, and A. L. Gaeta, *Phys. Rev. A* **75**, 023813 (2007).
10. J. Wang, M. Sheik-Bahae, A. Said, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1009 (1994).
11. T. Balciunas, A. Melninkaitis, G. Tamosauskas, and V. Sirutkaitis, *Opt. Lett.* **33**, 58 (2008).
12. E. Cuche, F. Bevilacqua, and C. Depeursinge, *Opt. Lett.* **24**, 291 (1999).
13. C. J. Mann, L. Yu, C.-M. Lo, and M. K. Kim, *Opt. Express* **13**, 8693 (2005).
14. S. Karthick Kumar, T. Goswami, I. Bhattacharyya, and D. Goswami, *Curr. Sci.* **96**, 1496 (2009).
15. W. Jueptner and U. Schnars, *Digital Holography: Digital Hologram Recording, Numerical Reconstruction, and Related Techniques* (Springer, 2005).
16. Q. Liu, L. Shi, P. Ho, R. Alfano, R.-J. Essiambre, and G. Agrawal, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **9**, 1107 (1997).
17. A. Couairon, E. Brambilla, T. Corti, D. Majus, O. D. J. Ramírez-Góngora, and M. Kolesik, *Eur. Phys. J.* **199**, 5 (2011).
18. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic, 2003).
19. D. W. Fradin, *IEEE J. Quantum Electron.* **9**, 954 (1973).
20. M. D. Levenson, *IEEE J. Quantum Electron.* **10**, 110 (1974).
21. M. Weber, D. Milam, and W. Smith, *Opt. Eng.* **17**, 463 (1978).
22. R. Adair, L. Chase, and S. A. Payne, *Phys. Rev. B* **39**, 3337 (1989).
23. R. DeSalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, and M. Sheik-Bahae, *IEEE J. Quantum Electron.* **32**, 1324 (1996).
24. S. Smolorz and F. Wise, *Opt. Lett.* **23**, 1381 (1998).
25. A. Major, I. Nikolakakos, J. Aitchison, A. Ferguson, N. Langford, and P. Smith, *Opt. Lett.* **29**, 602 (2004).
26. J. Garcia-Sucerquia, J. A. Herrera Ramírez, and D. Velásquez Prieto, *Optik* **116**, 44 (2005).

*ANNEXE B. MODÈLE DE DRUDE-LORENTZ : DÉPENDANCE DES
OBSERVABLES OPTIQUES AVEC LA DENSITÉ D'EXCITATION*

Bibliographie

- [1] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187 :493–494, 1960. 1
- [2] P. P. Pronko, S. K. Dutta, J. Squier, J. V. Rudd, D. Du, and G. Mourou. Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800nm. *Optics Communications*, 114 :106–110, 1995. 1
- [3] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. T unnermann, H. Welling, and B. Wellegehausen. Short-pulse laser ablation of solids targets. *Optics Communications*, 129 :134–142, 1996. 1
- [4] S. Nolte, G. Kamlage, F. Korte, T. Bauer, T. Wagner, A. Ostendorf, C. Fallnich, and H. Welling. Microstructuring with femtosecond lasers. *Advanced Engineering Materials*, 2 :23–27, 2000. 1
- [5] X. Liu, D. Du, and G. Mourou. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 33(10) :1706–1716, 1997. 1
- [6] D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, and A. Rosenfeld. Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses : the role of incubation. *Applied Surface Science*, 150 :101–106, 1999. 1
- [7] M. Lenzner, J. Krüger, W. Kautek, and F. Krausz. Precision laser ablation of dielectrics in the 10-fs regime. *Applied Physics A*, 68 :369–371, 1999. 1
- [8] E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, J. Finlay, T. H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur. Three-dimensional optical storage inside transparent materials. *Optics Letters*, 21(24) :2023–2025, 1996. IX, 1, 3
- [9] S. Kawata, H-B Sun, T. Tanaka, and K. Takada. Finner features for functional microdevices. *Nature*, 412 :697–698, 412. IX, 2
- [10] A. Ovsianikov, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov. Three-dimensional photofabrication with femtosecond lasers for applications in photonics and biomedicine. *Applied Surface Science*, 253 :6599–6602, 2007. IX, 2
- [11] K. Miura, H. Inouye, J. Qiu, T. Mitsuyu, and K. Hirao. Optical waveguides induced in inorganic glasses by a femtosecond laser. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 :726–732, 1998. 2
- [12] K. Hirao and K. Miura. Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 239 :91–95, 1998. 2

- [13] M. Lancry and B. Pommellec. Uv laser processing and multiphoton absorption processes in optical telecommunication fiber materials. *Physics Reports*, 523 :207–209, 2013. 2
- [14] M. Lancry, B. Pommellec, J. Canning, K. Cook, J-C. Poulin, and F. Brisset. Ultrafast nanoporous silica formation driven by femtosecond laser irradiation. *Laser & Photonics Reviews*, 7(6) :953–962, 2013. IX, 2, 3
- [15] M. Lancry, R. Desmarchelier, K. Cook, B. Pommellec, and J. Canning. Compact birefringent waveplates photo-induced in silica by femtosecond laser. *Micromachines*, 5 :825–838, 2014. 2
- [16] A. Mouskeftaras. *Study of the physical mechanisms involved in the femtosecond laser optical breakdown of dielectric materials*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2013. XI, XII, 3, 33, 56, 62, 63, 74, 75, 83, 91, 97, 99
- [17] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. EDP Sciences, 2002. 5, 19
- [18] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen. Electronic structure of silicon. *Physical Review B*, 10(12), 1974. IX, 6
- [19] X. D. Fan, J. L. Peng, and L. A. Bursill. Joint density of states of wide-band-gap materials by electron energy loss spectroscopy. *Modern Physics Letters B*, 12(13) :541–554, 1998. 7
- [20] C. Itoh, K. Tanimura, N. Itoh, and M. Itoh. Threshold energy for photogeneration of self-trapped excitons in SiO_2 . *Physical Review B*, 39(15), 1989. 7
- [21] Z. A. Weinberg, G. W. Rubloff, and E. Bassous. Transmission, photoconductivity and the experimental band gap of thermally grown SiO_2 films. *Physical Review B*, 19(6), 1979. 7
- [22] J. Olivier and R. Poirier. Electronic structure of Al_2O_3 from energy loss spectroscopy. *Surface Science*, 105 :347–356, 1981. 7
- [23] R. H. French. Electronic band structure of Al_2O_3 , with comparison to $AlON$ and AlN . *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. 7
- [24] T Tomiki, Y. Ganaha, T. Shikenbaru, T. Futemma, M. Yuri, Y. Aiura, S. Sato, H. Fukutani, H. Kato, T. Miyahara, A. Yonesu, and J. Tamashiro. Anisotropic optical spectra of $\alpha - Al_2O_3$ single crystals in the vacuum ultraviolet region. ii spectra of optical constants. *Journal of the Physical Society of Japan*, 62(4) :1372–1387, 1993. 7
- [25] M. Kirm, G. Zimmerer, E. Feldbach, A. Lushchik, C. Lushchik, and F. Savikhin. Self-trapping and multiplication of electronic excitations in Al_2O_3 and $Al_2O_3 : Sc$ crystals. *Physical Review B*, 1999. 7, 8
- [26] M. L. Bortz, R. H. French, D. J. Jones, R. V. Kasowski, and F. S. Ohuchi. Temperature dependence of the electronic structure of oxides : MgO , $MgAl_2O_4$, Al_2O_3 . *Physica Scripta*, 41 :537–541, 1990. 7
- [27] Y. Z. Zhu, G. D. Chen, H. Ye, A. Walsh, C. Y. Moon, and S-H. Wei. Electronic structure and phase stability of MgO , ZnO , CdO , and related ternary alloys. *Physical Review B*, 77, 2008. 7
- [28] O. Madelung. *Semiconductors : Data Handbook*. Springer, 2004. 7

- [29] J. F. Ready, D. F. Farson, and T. Feely. *LIA Handbook of Laser Materials Processing*. Laser Institute of America, 2001. 8
- [30] D. Bäuerle. *Laser processing and chemistry*. Springer, 2011. 8
- [31] F. Quéré, S. Guizard, P. Martin, G. Petite, H. Merdji, B. Carré, J-F. Hergott, and L. Le Déroff. Hot-electron relaxation in quartz using high-order harmonics. *Physical Review B*, 61(15), 2000. 8
- [32] F. Quéré. *Etude des mécanismes d'excitation électronique associés au claquage des diélectriques induit par un champ laser intense*. PhD thesis, Université Paris-Sorbonne - Paris IV, 2000. IX, 9, 133
- [33] G. Petite. Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en "flux intermédiaire". *arXiv :cond-mat*, 2005. X, 10, 14
- [34] D. Grojo, M. Gertsvolf, S. Lei, T. Barillot, D. M. Rayner, and P. B. Corkum. Exciton-seeded multiphoton ionization in bulk SiO_2 . *Physical Review B*, 81(21), 2010. 10
- [35] M. Mero, J. Liu, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke. Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films. *Physical Review B*, 2005. 10, 33, 99
- [36] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spiegelmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz. Femtosecond optical breakdown of dielectrics. *Physical Review Letters*, 80(18) :4076–4079, 1998. 10, 15
- [37] M. Li, S. Menon, J. P. Nibarger, and G. N. Gibson. Ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics. *Physical Review Letters*, 82(11) :2394–2397, 1999. 10, 68
- [38] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 20(5) :1307–1314, 1965. 10, 11
- [39] V. E. Gruzdev. Laser-induced ionization of solids : back to keldysh. *Proceedings of SPIE The International Society for Optical Engineering*, 5647, 2005. IX, 10, 12
- [40] W. Zhang, Y. Zhou, L. Zhong, X. Nie, and D. Wang. Self-consistent calculation of the multiphoton absorption coefficients of crystalline solids. *Optics Communications*, 126(1-3) :61–65, 1996. 10
- [41] T. Otobe. First-principles calculations for multiphoton absorption in α -quartz under intense short laser irradiation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22, 2010. 10
- [42] C. Mézel, G. Duchateau, G. Geneste, and B. Siberchicot. A model for multiphoton absorption in dielectric materials induced by short laser pulses at moderate intensities. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25, 2013. 10
- [43] E. O. Kane. Band structure of indium antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1 :249–261, 1957. 12
- [44] N. Shcheblanov. *Numerical study of femtosecond laser interactions with dielectric materials : application to the definition of damage threshold of optical components*. PhD thesis, Université Jean Monnet, 2013. X, 12, 13, 15, 19, 20, 23

- [45] N. Shcheblanov, M. E. Povarnitsyn, P. N. Terekhin, S. Guizard, and A. Couairon. Nonlinear photoionization of transparent solids : a nonperturbative theory obeying selection rules. *Physical Review A*, 96(6), 2017. 12
- [46] V. Gruzdev, D. Austin, O. Sergaeva, and E. Chowdhury. Beyond the drude approach : a keldysh-vinogradov model of dynamics of ultrafast laser-induced electron excitation. In *Conference on Lasers and Electro-Optics*, 2017. 12
- [47] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. Von Der Linde, and S. I. Anisimov. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation. *Physical Review B*, 65, 2002. 13
- [48] N. Shcheblanov and T. Itina. Femtosecond laser interactions with dielectric materials : insights of a detailed modeling of electronic excitation and relaxation processes. *Applied Physics A*, 110 :579–583, 2012. 13, 23
- [49] A. Belsky, P. Martin, H. Bachau, A. N. Vasilev, B. N. Yatsenko, S. Guizard, G. Geoffroy, and G. Petite. Heating of conduction band electrons by intense femtosecond laser pulses. *Europhysics Letters*, 2004. 13, 15
- [50] B. K. Ridley. *Quantum Processes in semiconductors*. Oxford, 2013. 13
- [51] B. Rethfeld. Unified model for the free-electron avalanche in laser-irradiated dielectrics. *Physical Review Letters*, 92(18), 2004. 13, 23
- [52] D. Arnold and E. Cartier. Theory of laser-induced free-electron heating and impact ionization in wide-band-gap solids. *Physical Review B*, 46(23), 1992. 15
- [53] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses. *Physical Review B*, 61(17) :11437–11450, 2000. 15, 23, 68
- [54] B. Rethfeld. Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics. *Physical Review B*, 73 :035101, 2006. 15, 68, 83
- [55] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO_2 with pulse widths from 7ns to 150fs. *Applied Physics Letters*, 63, 1994. 15
- [56] F. Quéré, S. Guizard, and P. Martin. Time-resolved study of laser-induced breakdown in dielectrics. *Europhysics Letters*, 56(1), 2001. 15, 133
- [57] P. P. Rajeev, M. Gertsvolf, P. B. Corkum, and D. M. Rayner. Field dependent avalanche ionization rates in dielectrics. *Physical Review Letters*, 102(8), 2009. 15
- [58] B. H. Christensen and P. Balling. Modeling ultrashort-pulse laser ablation of dielectric materials. *Physical Review B*, 79(15), 2009. 15, 19, 23, 67, 68, 99
- [59] J. Gaudin. *Processus électroniques d'excitation et de relaxation dans les solides diélectriques excités par des impulsions IR et XUV ultracourtes*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. 16
- [60] B. N. Yatsenko, H. Bachau, A. Belsky, J. Gaudin, G. Geoffroy, S. Guizard, P. Martin, G. Petite, A. Philippov, and A. N. Vasilev. Creation of high energy electronic excitations in inorganic insulators by intense femtosecond laser pulses. *Physica Status Solidi C*, 2(1) :240–243, 2005. X, 16, 17

- [61] D. Arnold, E. Cartier, and D. J. Dimaria. Theory of high-field electron transport and impact ionization in silicon dioxide. *Physical Review B*, 49(15) :10278–10297, 1994. X, 17, 18, 83
- [62] E. Cartier and F. R. McFeely. Hot-electron dynamics in SiO_2 studied by soft-x-ray-induced core-level photoemission. *Physical Review B*, 44(19), 1991. 17, 18, 67
- [63] W. G. Spitzer and D. A. Kleinman. Infrared lattice bands of quartz. *Physical Review Letters*, 121(5), 1961. 17
- [64] M. V. Fischetti. Monte Carlo solution to the problem of high-field electron heating in SiO_2 . *Physical Review Letters*, 53(18), 1984. 17
- [65] M. V. Fischetti, D. J. Dimaria, S. D. Brorson, T. N. Theis, and J. R. Kirtley. Theory of high-field electron transport in silicon dioxide. *Physical Review B*, 31(12), 1985. 17, 18
- [66] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Éléments de physique statistique*. Hermann, 1997. 19
- [67] B. Chimier, O. Uteza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassond, F. Legare, F. Vidal, and J. C. Kieffer. Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime. *Physical Review B*, 2011. 19, 23, 33, 68, 99, 113
- [68] L. D. Landau. On the theory of fermi liquid. *JETP Letters*, 35(1) :70–74, 1959. 19
- [69] J. D. Huba, editor. *NRL Plasma Formulary*. Naval Research Laboratory Publication, 2016. 19
- [70] K. Tanimura, T. Tanaka, and N. Itoh. Creation of quasistable lattice defects by electronic excitation in SiO_2 . *Physical Review Letters*, 51(5) :423–426, 1983. 21, 94
- [71] C. Itoh, K. Tanimura, and N. Itoh. Lattice relaxation induced by electronic excitation in Al_2O_3 . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 19(35), 1986. 21, 22, 85, 94
- [72] A. Shluger and E. Stefanovitch. Models of the self-trapped exciton and nearest-neighbor defect pair in SiO_2 . *Physical Review B*, 42(15), 1990. 21
- [73] A. J. Fisher, W. Hayest, and A. M. Stoneham. Theory of the structure of the self-trapped exciton in quartz. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2 :6707–6720, 1990. 21
- [74] S. Guizard, P. Martin, P. Daguzan, G. Petite, P. Audebert, J. Geindre, A. Dos Santos, and A. Antonetti. Contrasted behavior of an electron gas in MgO , Al_2O_3 and SiO_2 . *Europhysics Letters*, 29(5) :401–406, 1995. 21, 25, 56, 89
- [75] M. Koshimizu, Y. Muroya, S. Yamashita, H. Yamamoto, Y. Fujimoto, and K Asai. Analysis of the relaxation process of electron-hole pairs in $\alpha-Al_2O_3$ using transient absorption spectroscopy. *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, 2017. 22, 85, 89, 93, 98
- [76] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 2007. 22
- [77] E. D. Aluker, V. V. Gavrilov, and S. A. Chernov. Short-lived frenkel defects in $\alpha-Al_2O_3$. *Physica Status Solidi B : Basic Solid State Physics*, 1992. 22, 85, 89

- [78] A. Lushchik, E. Feldbach, M. Kirm, P. Liblik, Ch. Lushchik, I. Martinson, and F. Savikhin G. Zimmerer. Spectral-kinetic study of self-trapping and multiplication of electronic excitations in Al_2O_3 crystals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 101 :587–591, 1999. 22, 85, 93, 94
- [79] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov. Relaxation between electrons and the crystalline lattice. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 4(2) :173–178, 1957. 22
- [80] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 39(2) :375–377, 1974. 22
- [81] H. M. Van Driel. Kinetics of high-density plasmas generated in si by 1.06 and 0.53- μm picosecond laser pulses. *Physical Review B*, 35(15), 1987. 22
- [82] A. Ramer, O. Osmani, and B. Rethfeld. Laser damage in silicon : Energy absorption, relaxation and transport. *Journal of Applied Physics*, 116, 2014. 23
- [83] B. H. Christensen, K. Vestentoft, and P. Balling. Short-pulse ablation rates and the two-temperatures model. *Applied Surface Science*, 253 :6347–6352, 2007. 23, 99
- [84] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, and M.D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Physical Review B*, 53(4) :1749–1761, 1995. 23, 83
- [85] A. Couairon, E. Bambrilla, T. Corti, D. Majus, O. de J. Ramirez-Gongora, and M. Kolesik. Practitioner’s guide to laser pulse propagation models and simulation. *European Physical Journal Special Topics*, 199, 2011. 25, 68
- [86] A. Schiffrin, T. Paasch-Colberg, N. Karpowicz, V. Apalkov, D. Gerster, S. M uhlbrandt, M. Korbman, J. Reichert, M. Schultze, S. Holzner, J. V. Barth, R. Kienberger, R. Ernstorfer, V. S. Yakovlev, M. I. Stockman, and F. Krausz. Optical-field-induced current in dielectrics. *Nature*, 493 :70–74, 2013. 26
- [87] M. Schultze, K. Ramasesha, C. D. Pemmaraju, S. A. Sato, D. Whitmore, A. Gandman, J. S. Prell, L. J. Borja, D. Prendergast, K. Yabana, D. M. Neumarck, and S. R. Leone. Attosecond band-gap dynamics in silicon. *Science*, 2014(6215) :1348–1352, 2014. 26
- [88] R. W. Boyd. *Nonlinear optics*. Elsevier, 2007. 26
- [89] B. Momgaudis, S. Guizard, A. Bilde, and A. Melninkaitis. Nonlinear refractive index measurements using time-resolved digital holography. *Optics Letters*, 43(2) :304–307, 2018. 27
- [90] P. N. Butcher and D. Cotter. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge U. Press, 1990. 27
- [91] A. Major, F. Yoshino, I. Nikolakakos, J. S. Aitchison, and P. W. E. Smith. Dispersion of the nonlinear refractive index in sapphire. *Optics Letters*, 29(6) :602–604, 2004. 27
- [92] R. Adair, L. L. Chase, and S.A. Payne. Nonlinear refractive index of optical crystals. *Physical Review B*, 39(5), 1989. 27

- [93] P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, pages 566–613, 1900. 27
- [94] C. Itoh, K. Tanimura, and N. Itoh. Optical studies of self-trapped excitons in SiO_2 . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21 :4693–4702, 1988. 28
- [95] S. Guizard, P. Martin, G. Petite, P. D’Oliveira, and P. Meynadier. Time-resolved study of laser-induced colour centres in SiO_2 . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8 :1281–1290, 1996. 28
- [96] N. Varkentina. *Interaction laser-femtoseconde - diélectrique à intensité modérée : analyse du dépôt d’énergie et application à l’ablation de la silice fondue et de la cornée*. PhD thesis, Université d’Aix-Marseille, 2012. 32
- [97] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. E. B. Campbell. Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al_2O_3 . *Physical Review B*, 62(19), 2000. 33, 99
- [98] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and E. E. B. Campbell. Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials. *Physical Review B*, 69, 2004. 33
- [99] T. Itina and N. Shcheblanov. Electronic excitation in femtosecond laser interactions with wide-band-gap materials. *Applied Physics A*, 98 :769–775, 2010. 33
- [100] B. P. Abbot et al. Observation of gravitational waves from a binary black hole merger. *Physical Review Letters*, 116(061102), February 2016. 35
- [101] K. Goda, K.K. Tsia, and B. Jalali. Serial time-encoded amplified imaging for real-time observation of fast dynamic phenomena. *Nature*, 458 :1145–1149, 2009. 37
- [102] K. Nakagawa, A. Iwasaki, Y. Oishi, R. Horisaki, A. Tsukamoto, A. Nakamura, K. Hirosawa, H. Liao, T. Ushida, K. Goda, F. Kannari, and I. Sakuma. Sequentially timed all-optical mapping photography (STAMP). *Nature Photonics*, 8 :695–700, 2014. 38
- [103] D. Cotter, C.N. Ironside, B.J. Ainslie, and H.P. Girdlestone. Picosecond pump-probe interferometric measurement of optical nonlinearity in semiconductor-doped fibers. *Optics Letters*, 14(6) :317–319, 1989. 38
- [104] N. Finlayson, W.C. Banyai, C.T. Seaton, and G.I. Stegeman. Optical nonlinearities in CdS_xSe_{1-x} -doped glass waveguides. *Journal of the Optical Society of America B : Optical Physics*, 6(4) :675–684, 1989. 38
- [105] E. Tokunaga and A. Terasaki. Frequency domain interferometer for femtosecond time-resolved phase spectroscopy. *Optics Letters*, 17(16) :1131–1133, 1992. 41
- [106] J.P. Geindre, P. Audebert, A. Rousse, F. Fallières, J.C. Gauthier, A. Mysyrowitz, A. Dos Santos, G. Hamoniaux, and A. Antonetti. Frequency-domain interferometer for measuring the phase and amplitude of a femtosecond pulse probing a laser-produced plasma. *Optics Letters*, 19(23) :1997–1999, 1994. 41
- [107] E. Yablonovitch and N. Bloembergen. Avalanche ionization and the limiting diameter of filaments induced by light pulses in transparent media. *Physical Review Letters*, 29(14) :907–910, 1972. 61, 85

- [108] X. A. Shen, S. C. Jones, and P. Braunlich. Laser heating of free electrons in wide-gap optical materials at 1064nm. *Physical Review Letters*, 62(23) :2711–2713, 1989. 65, 83
- [109] L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz. Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica. *Physical Review Letters*, 89(18), 2002. 67
- [110] A. Mouskeftaras, S. Guizard, N. Fedorov, and S. Klimentov. Mechanisms of femtosecond laser ablation of dielectrics revealed by double pump-probe experiment. *Applied Physics A*, 110(3) :709–715, 2013. 83
- [111] J.J. O’Dwyer. Theory of high field conduction in a dielectric. *Journal of Applied Physics*, 40(10) :3887–3890, 1969. 83
- [112] M. Koshimizu, K. Kimura, Y. Fujimoto, and K Asai. Fast luminescence in vacuum ultraviolet region in heavy-ion-irradiated $\alpha - Al_2O_3$. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 365 :540–543, 2015. 85, 89, 93, 94
- [113] J. Valbis and N. Itoh. Electronic excitations, luminescence and lattice defect formations in $\alpha - Al_2O_3$. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 116 :171–189, 1991. 89
- [114] M. G. Brik. Ab-initio studies of the electronic and optical properties of $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ laser crystals. *Physica B : Condensed Matter*, 532 :178–183, 2018. 90
- [115] R. C. R. Santos, E. Longhinotti, V. N. Freire, R. B. Reimberg, and E. W. S. Caetano. Elucidating the high- k insulator $\alpha - Al_2O_3$ direct/indirect energy band gap type through density function theory computations. *Chemical Physics Letters*, 637 :172–176, 2015. 90
- [116] A. G. Marinopoulos and M. Grüning. Local-field and excitonic effects in the optical response of α -alumina. *Physical Review B*, 83(19), 2011. 90
- [117] J. Shan, F. Wang, E. Knoesel, M. Bonn, and T. F. Heinz. Measurement of the frequency-dependent conductivity in sapphire. *Physical Review Letters*, 90(24), 2003. 93, 95
- [118] H. J. Fitting and J. U. Friemann. Monte-Carlo studies of the electron mobility in SiO_2 . *Physica Status Solidi A : Applications and Materials Science*, 69 :349–358, 1982. 93
- [119] M. Kirm, V. Nagirnyi, E. Feldbach, M. De Grzaia, B. Carré, H. Merdji, S. Guizard, J. Gaudin, G. Geoffroy, N. Fedorov, P. Martin, A. Vasil’ev, and A. Belsky. Exciton-exciton interactions in $CdWO_4$ irradiated by intense femtosecond vacuum ultraviolet pulses. *Physical Review B*, 79, 2009. 94
- [120] R. T. Williams and K. S. Song. The self-trapped exciton. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(7) :679–716, 1990. 94
- [121] B. Bussiere, N. Sanner, M. Sentis, and O. Utéza. Importance of surface topography on pulsed laser-induced damage threshold of sapphire crystals. *Scientific Reports*, 7, 2017. 99
- [122] N. Sanner, O. Utéza, B. Chimier, M. Sentis, P. Lassonde, F. Légaré, and J. C. Kieffer. Toward determinism in surface damaging of dielectrics using few-cycle laser pulses. *Applied Physics Letters*, 96(7), 2010. 99, 100

- [123] N. Sanner, O. Utéza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, and M. Sentis. Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation thresholds in dielectrics. *Applied Physics A*, 94 :889–897, 2009. 100
- [124] V.V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamawy, and D. Von Der Linde. Multiphoton ionization in dielectrics : comparison of circular and linear polarization. *Physical Review Letters*, 97(23), 2006. 133

Titre : Étude des mécanismes fondamentaux d'interaction entre impulsions lasers ultra-brèves et matériaux diélectriques

Mots clés : laser femtoseconde, diélectrique, ionisation par impact, exciton, ablation

Résumé : L'interaction entre impulsions lasers ultra-brèves et matériaux diélectriques est un sujet d'étude en constant renouvellement, motivé aussi bien par la naissance d'une multitude d'applications (micro-usinage laser, opérations de la cornée, ...) que par ses aspects fondamentaux (génération d'harmoniques d'ordre élevé, électronique au cycle optique, ...). Pourtant, du fait de la brièveté de l'interaction et de l'importance des éclaircissements impliqués, les mécanismes sous-jacents à cette interaction sont encore mal compris, en particulier d'un point de vue quantitatif. La compréhension et la quantification des processus élémentaires ayant lieu durant l'interaction requiert donc de concevoir des expériences sur mesure ainsi que d'effectuer un travail approfondi de modélisation. Dans ce manuscrit sont présentées deux techniques expérimentales complémentaires utilisées durant la thèse : l'interférométrie fréquentielle et la spectroscopie d'absorption résolues en temps. Ces deux techniques sont employées pour étudier les processus électroniques d'excitation et de relaxation dans trois matériaux distincts : le quartz, le saphir et l'oxyde de magnésium. La quasi-intégralité des

résultats expérimentaux sont analysés à l'aide d'un modèle en équation de taux multiples (MRE) permettant de discriminer l'importance relative de chacun des processus pris en compte. Tout d'abord, une preuve expérimentale directe de l'existence de l'ionisation par impact dans le quartz est présentée. Ces résultats ont été obtenus par l'exposition de l'échantillon à une série de deux impulsions. Les résultats expérimentaux sont reproduits avec succès par le modèle MRE intégrant l'ionisation multiphotonique, le chauffage des porteurs photo-excités ainsi que l'ionisation par impact comme processus d'excitation. Nous nous concentrons ensuite sur une seconde série de résultats concernant la relaxation du saphir après excitation induite par laser. Un nouveau mécanisme de relaxation est proposé et testé par la modélisation pour tenter d'expliquer la dynamique de ce processus. Ce mécanisme implique la formation d'excitons auto-piégés puis leur recombinaison. Enfin, le modèle MRE est appliqué à la détection de seuils d'ablation dans les trois solides. Le choix du critère physique déterminant ce seuil, sujet soumis à d'intenses débats dans la littérature, est alors discuté.

Title : Study of the fundamental mechanisms of interaction between ultrashort laser pulses and dielectric materials

Keywords : femtosecond laser, dielectric, impact ionisation, exciton, ablation

Abstract : The interaction between an ultrashort laser pulse and dielectric materials is a constantly evolving field motivated by the birth of various applications (laser micro-machining, cornea surgery, ...) as well as its fundamental aspects (high-order harmonic generation, electronics at optical-cycle regime, ...). However, because of brevity of the interaction and the high intensities involved, the underlying mechanisms of this interaction are still to be understood, especially from a quantitative point of view. Indeed, most phenomena occur during the pulse propagation through the material (i.e. in a few tens of femtoseconds). Moreover, the involved intensities are very high : a few tens of TW/cm^2 . These two aspects make it difficult to study this interaction. To push the understanding forward, it is necessary to design new experiments and carry out an extensive work in modelling. Two complementary experimental techniques are presented in this manuscript : time resolved spectral interferometry and absorption spectroscopy. These two techniques are used to study elementary electronic excitation and relaxation processes in three different

materials : quartz, sapphire and magnesium oxide. Almost all experimental results are analyzed using a multiple rate equations (MRE) model allowing us to discriminate the relative importance of each of these processes. Firstly, a direct experimental proof of the existence of impact ionization in quartz is presented. These results have been obtained by exposing the sample to a sequence of two laser pulses. The experimental results are successfully reproduced by the MRE model including multiphoton ionization, inverse bremsstrahlung and impact ionization as excitation processes. We then focus on another series of results on sapphire relaxation after laser-induced excitation. A new relaxation mechanism is proposed and tested by modelling to attempt to explain the dynamic of this process. This mechanism involves the formation of self-trapped excitons and their recombination. Finally, the MRE model is applied to the detection of the laser-induced ablation threshold in all three solids. The choice of the physical criterion defining this threshold, a subject that has caused intense debates over the past years, is discussed.

