



HAL
open science

Modifications d'une couche mince sur un substrat, induites par l'irradiation mono-impulsionnelle UV ns

Driffa Guerfa-Tamezait

► To cite this version:

Driffa Guerfa-Tamezait. Modifications d'une couche mince sur un substrat, induites par l'irradiation mono-impulsionnelle UV ns. Physique Classique [physics.class-ph]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF065 . tel-04263670

HAL Id: tel-04263670

<https://theses.hal.science/tel-04263670v1>

Submitted on 29 Oct 2023

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.

Modifications d'une couche mince, sur un substrat, induites par l'irradiation mono-impulsionnelle UV ns.

Modifications induced by a mono-pulse UV ns irradiation, of a thin layer of oxide on a vitreous substrate

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Physique
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans les unités de recherche de l'Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (Université Paris-Saclay, CNRS) et du Laboratoire mixte Surface du Verre et Interface (Saint-Gobain-Recherche, CNRS) sous la direction de **Bertrand POUHELLEC**, directeur de recherche, la co-direction de **Ekaterina BUROV**, ingénieure de recherche, le co-encadrement de **Iryna GOZHYK**, ingénieure de recherche et le co-encadrement de **Matthieu LANCRY**, professeur à l'université de Paris-Saclay

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 06 Octobre 2022, par
Driffa GUERFA-TAMEZAIT

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Philippe LECOEUR Professeur des universités, CNRS (Université Paris-saclay)	Président
Mathieu ALLIX Directeur de recherche, CNRS (Université d'Orléans)	Rapporteur & Examineur
Laurent GALLAIS Professeur, Institut Fresnel (Ecole centrale Marseille)	Rapporteur & Examineur
Isabelle GIBOIRE Ingénieure de recherche, CEA (Marcoule)	Examinatrice
Christine MARTINET Ingénieure de recherche, CNRS (Université Lyon 1)	Examinatrice

Titre : Modifications d'une couche mince sur un substrat induites par l'irradiation mono-impulsionnelle UV ns

Mots clés : Effet thermique, ns UV laser, température distribution simulation, caractérisation de couche mince

Résumé : L'utilisation des lasers pour la mise en forme des matériaux est en pleine expansion. L'intérêt industriel pour ces nouveaux outils a crû considérablement, car ils permettent de rendre le processus de fabrication moins cher, plus rapide, plus flexible et plus précis en comparaison avec d'autres techniques de mise en forme. Mais, pour optimiser de tels procédés de fabrication, il est important de comprendre les mécanismes d'interaction lumière-matière, dans des conditions d'illumination définies. Nous avons étudié les modifications/transformations induites lors d'une irradiation laser UV mono-impulsionnelle nanoseconde sur des systèmes constitués d'une couche mince (plus ou moins absorbante dans l'UV) de SiO₂ et TiO₂ déposée sur substrat de verre d'oxydes.

Selon les différentes conditions de traitement (puissance et durée d'impulsion), on a observé et analysé par différentes méthodes, des cristallisations et des ablations. Elles ont été caractérisées par étude morphologique (topographie AFM et par décalage de phase), structurale (Raman, MEB EBSD), ainsi que chimique (MEB EDS). Précédant les cristallisations, des changements de température fictive sont prédites, mais sont difficiles à observer sur couche mince. En ayant fait l'hypothèse que les modifications citées plus haut soient uniquement déterminées par la distribution de température induite par le dépôt d'énergie provenant de l'absorption de la lumière

laser, nous avons cherché à établir un outil de simulation numérique. A cette fin, nous avons calculé la distribution de température dans l'espace et dans le temps en résolvant l'équation de Fourier par éléments finis. A l'aide de cet outil et des observations expérimentales, nous avons pu préciser que les températures seuil d'ablation se situaient au-dessus de la température de fusion mais en dessous de celle d'ébullition. Par ailleurs, bien que l'équation de Fourier n'inclut pas le mécanisme d'ablation, nous avons cependant proposé d'étendre cette approche en introduisant un coefficient de réduction de l'énergie incidente rendant compte des pertes dues à la matière ablatée.

Le modèle numérique ainsi optimisé nous a permis de comprendre les processus qui ont lieu au cours du temps : cristallisation sous forme d'anneaux d'anatase ou de rutile, observés dans le cas de la couche de TiO₂, en déterminant où la courbe de traitement thermique accède aux domaines de cristallisation en une impulsion d'une dizaine de ns. Enfin, le modèle numérique établi a été appliqué à d'autres systèmes pour étudier les distributions de températures à des fins de prédire des modifications/transformations de matériaux induites par traitement thermique par laser mono-impulsionnel.

Title : Modifications induced by a mono-pulse UV ns irradiation, of a thin layer of oxide on a vitreous substrate.

Keywords : Thermal effect, ns UV laser, temperature distribution simulation, thin film characterization

Abstract : The use of lasers for shaping materials is expanding. The industrial interest in these new tools has notably increased. They allow to make the fabrication process cheaper, faster, more flexible and more accurate compared to other shaping techniques. However, it is important to understand the light-matter interaction mechanisms in defined illumination conditions in order to optimize such fabrication processes. We have studied modifications/transformations induced during a single-pulse nanosecond UV laser irradiation on systems constituted of a thin layer (absorbent in the UV to a certain extent) of SiO₂ and TiO₂ deposited on an oxide glass substrate.

According to treatment conditions (power and pulse duration), we observed and analyzed crystallizations and ablations using different methods. They were determined by means of a morphological (AFM topography and phase-shift), structural (Raman, SEM EBSD) and chemical (SEM EDS) study. Preceding the crystallizations, fictive temperature changes are predicted but it is difficult to observe them on a thin layer. Assuming that the modifications cited above are solely determined by the temperature distribution induced by the deposition of energy from the absorption of laser light, we sought to

establish a numerical simulation tool. To this end, we calculated the temperature distribution in space and time by solving the Fourier equation by finite elements. Using this tool and the experimental observations, we were able to specify that threshold temperatures of ablation were above the melting temperature but below the boiling temperature. Although the Fourier equation does not include the ablation mechanism, we have proposed extending this approach by introducing a reduction coefficient of the incidental energy accounting for the losses due to the ablated material.

The optimized numerical model allowed us to understand the processes that took place over time: crystallization in the form of anatase or rutile rings observed in the case of the TiO₂ layer, by determining where the heat treatment curve reaches the crystallization domains in a pulse of about ten ns.

Finally, the established numerical model was applied to other systems to study temperatures distribution in order to predict modifications/transformation of materials induced by single-pulse laser heat treatment.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord l'ensemble des membres du jury : Laurent GALLAIS et Mathieu ALLIX pour avoir accepté leur rôle de rapporteur, ainsi que Philippe LECOEUR, Isabelle GIBOIRE et Martine CHRISTINET pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Bertrand POUMELLE, directeur de recherche au laboratoire de l'Institut de Chimie Moléculaire des Matériaux d'Orsay (ICMMO), pour sa pédagogie d'explication et sa disponibilité.

Je remercie de la même manière Matteo BALESTRIERI, ingénieur de recherche, pour son implication dans mes travaux ainsi que Ekaterina BUROV, ingénieur de recherche et Iryna GOZHUK, ingénieur de recherche, pour leur encadrement.

Je voudrais aussi remercier les membres de l'équipe Surface du Verre et Interface de Saint Gobain, notamment Barbara BOUTEILLE (co-bureau) ainsi que Alexis CVETKOV-LLIEV alternant qui n'ont pas hésité à me conseiller lors de l'utilisation de Python.

Je tiens aussi à remercier Emmanuel GARRE, qui m'a formé pour certaines manipulations, ainsi que Dejan SKRELIC pour ses divers conseils scientifiques.

Merci plus généralement à toute l'équipe « Surface du Verre et Interfaces », dans laquelle j'ai pu m'intégrer avec facilité et avec laquelle j'ai pu enrichir mes connaissances.

Ma famille, mon mari, mes parents pour m'avoir soutenu et encouragé, mon fils pour m'avoir redonné la sourire après de longue journée de travail.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	4
SOMMAIRE	5
0 INTRODUCTION	8
0.1 L'intérêt industriel pour les couches minces	8
0.2 Travaux réalisés pour résoudre la problématique.....	11
1 CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART.....	13
1.1 Interaction laser-matière	13
1.2 Laser versus autres sources thermiques	14
1.3 Transformation du matériau par traitement laser	16
1.3.1 Changement de structure :.....	16
1.3.1.1 Température fictive (Tf)	16
1.3.1.2 Changement de phase : cristallisation	32
1.3.2 Ablation	39
1.3.2.1 Configuration électronique.....	39
1.3.2.2 Traitement laser pour l'ablation	39
1.3.2.3 Processus et mécanisme d'ablation.....	41
1.4 Estimation de température durant le traitement laser	43
1.4.1 Mesure de la température localement lors d'une irradiation (in situ).....	43
1.4.1.1 Effet de la lentille transitoire (Fernandez et al.)	43
1.4.1.2 Rapport Stokes-anti-Stokes.....	44
1.4.2 Estimation de la température par les calculs	45
1.4.2.1 Lasers continu (CW)	46
1.4.2.2 Laser impulsionnel	47
1.5 Conclusion	53
2 CHAPITRE 2 : TRANSFERT DE CHALEUR ET OUTILS DE MODELISATION	54
2.1 Transfert de chaleur : processus physiques et équation de la propagation de chaleur.....	55
2.1.1 Mécanismes thermiques de transfert de chaleur	55
2.1.1.1 Paramètres clés.....	56
2.1.1.2 Conduction.....	58
2.1.1.3 Rayonnement.....	60
2.1.1.4 Convection	61
2.1.2 Dépôt d'énergie et distribution des sources de chaleur	61
2.1.2.1 Description du faisceau laser	63
2.1.2.2 Description de la source de chaleur	66
2.1.2.3 Energie perdue par réflexion	68
2.2 Outils de modélisation : Présentation du modèle numérique résolu par éléments finis (COMSOL)	70
2.2.1.1 Dimensions spatiales, matériaux et maillages	71

Sommaire

2.2.1.2	Paramètres physico-chimiques des matériaux utilisés	79
2.2.1.3	Estimation de l'effet du rayonnement et de la convection	80
2.2.1.4	Résultats des calculs : interprétations de l'évolution du champ de température	84
2.3	Vérification des résultats du calcul	104
2.3.1	Comparaison avec des solutions analytiques	105
2.3.2	Comparaison avec des calculs numériques publiés	107
2.4	Estimation analytique de la T_f à partir de l'histoire thermique	109
2.4.1	Etude de la température fictive T_f	110
2.4.1.1	Estimation de la T lors d'un refroidissement thermique $T_2(t)$	111
2.4.1.2	Et si la viscosité dépendait de la température fictive ?	113
2.4.2	Applications	113
2.4.2.1	L'énergie d'activation est supposée unique (non distribuée)	113
2.4.2.2	L'énergie d'activation est distribuée	115
2.5	CONCLUSION	117
3	CHAPITRE 3 : METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	118
3.1	Choix, propriétés et méthodes de préparation et caractérisations des échantillons	118
3.1.1	Substrats	118
3.1.1.1	Réalisation du substrat du verre CO	119
3.1.1.2	Propriétés physiques et optiques des substrats	121
3.1.2	Couches	127
3.1.2.1	Dépôt par une voie chimique sol-gel Couche mince de SiO_2	127
3.1.2.2	Dépôt par une voie physique : couche mince de TiO_2	130
3.1.2.3	Propriétés physiques et caractérisations des couches déposées	131
3.2	Sources de chaleur et traitement thermique	136
3.2.1	Recuit dans le four	136
3.2.2	Laser UV	137
3.3	Caractérisation des modifications induites par le traitement laser UV	141
3.3.1	Modification d'indice	142
3.3.2	Caractérisation de Morphologie des impacts	142
3.3.3	Analyse chimique	146
3.4	Caractérisation des modifications structurales	146
3.4.1	Microscopie à balayage atomique avec analyse EBSD	146
3.4.2	Spectroscopie confocale Raman	146
3.4.2.1	Acquisition des spectres Raman	147
3.4.2.2	Traitement et analyse des spectres Raman	150
3.5	Conclusion	154
4	CHAPITRE IV : MODIFICATIONS/ TRANSFORMATIONS QUE SUBIT LE SYSTEME D'UNE COUCHE MINCE DE SiO_2 OU TiO_2 SUR UN SUBSTRAT DE VERRE LORS D'IMPACT LASER UV NS 155	
4.1	Mesure du changement de la température fictive (T_f) dans le substrat par spectroscopie Raman	156
4.1.1	Etude et vérification de la méthode pour estimer T_f	156
4.1.2	Courbe de calibration du verre CO	159
o	Homogénéité du verre	159

Sommaire

○ Temps caractéristiques et protocole de recuit.....	164
○ Dissocier les effets de composition chimique et de température fictive sur les spectres Raman	167
4.2 Modifications de la couche mince lors d'un impact par laser	172
4.2.1 Couche mince peu absorbante de SiO_2 ($\alpha_{\text{SiO}_2} = 698 \text{ cm}^{-1}$).....	172
4.2.1.1 Morphologie de la couche après traitement par laser	172
4.2.1.2 Structure de la couche après traitement par laser	174
4.2.1.3 Compréhension du mécanisme d'ablation dans le cas d'une couche peu absorbante.....	177
4.2.2 Couche mince absorbante de TiO_2 ($\alpha_{\text{TiO}_2} = 47790 \text{ cm}^{-1}$).....	180
4.2.2.1 Introduction	180
4.2.2.2 Article.....	181
4.2.2.3 Conclusion.....	203
4.2.3 Compréhension du phénomène d'ablation.....	204
4.2.4 Adaptation du modèle numérique	205
4.2.5 Prédiction de la T_f à partir de notre modèle ajusté	209
4.3 Conclusion	211
5 CONCLUSION & PERSPECTIVES.....	212
6 ANNEXES : ARTICLE	216
6.1.1.1 Supplementary.....	223
7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	227

0 INTRODUCTION

0.1 L'INTERET INDUSTRIEL POUR LES COUCHES MINCES

L'industrie du verre est actuellement en pleine croissance. En effet, les applications intelligentes du verre sont nombreuses telles que les fenêtres, les pare-brise, les écrans d'ordinateurs. Chaque domaine d'application requiert des propriétés spécifiques. Un grand nombre de produits verriers, destinés en particulier aux marchés du bâtiment et de l'automobile, présentent aujourd'hui la géométrie d'un verre avec un empilement de couches minces d'oxydes cristallins ou amorphes réalisés par différents procédés de dépôt, par voie physique ou chimique. Dans un premier temps, il est donc nécessaire, de comprendre les mécanismes dans un système simple constitué d'une seule couche. Dans un cheminement progressif, nous nous orientons par la suite vers des études plus complexes sur des systèmes de plusieurs couches minces sur substrat. Pour obtenir les fonctions intelligentes du verre, il est nécessaire de structurer les couches minces qui le composent. Pour se faire, il est possible d'utiliser différents outils pouvant créer différentes transformations/ modifications.

Etant le moyen le plus classique, le four, renferme cependant beaucoup d'inconvénients, tel que le coût, le temps de traitement ou encore les émissions de CO₂... De plus, la structure de plus en plus complexe des couches minces, ainsi que les propriétés recherchées de plus en plus performantes supposent des traitements de plus en plus locaux à l'échelle du micron. Le four ne permettant pas de faire ce type de traitement, les industries se tournent donc vers des traitements thermiques par laser. L'optimisation de tels procédés requiert une bonne compréhension des mécanismes d'interaction lumière-matière ainsi que des transformations induites dans les matériaux. L'utilisation de lumière laser pour la mise en forme des matériaux devient de plus en plus accessible. Les sources laser produisent des faisceaux lumineux fortement focalisés avec des puissances crête de l'ordre du kW ou plus. Grâce à cette forte densité d'énergie lumineuse ainsi qu'au confinement spatial et (en cas de lasers impulsions) temporel, les lasers ont permis d'approfondir considérablement les connaissances des phénomènes liés à l'interaction lumière-matière.

Les effets thermiques ainsi que les transformations engendrées ne sont pas sans lien avec le type de laser utilisé. Les principaux paramètres des installations lasers sont l'énergie, la durée d'impulsion ou de traitement, le nombre d'impulsion et leurs longueurs d'onde. Le choix de la longueur d'onde du laser se justifie par le coefficient d'absorption optique de la couche que l'on souhaite modifier. Mais, le niveau d'absorption nécessaire pour atteindre des transformations n'est pas le même dans le

Introduction

volume ou dans une couche mince. Ainsi, pour des guides d'onde, il est aussi possible de réaliser des traitements thermiques par balayage du laser (Ródenas Torchia, Lifante, Cantelar, Lamela, Jaque, Roso,). De plus, si on souhaite réaliser des modifications/transformations d'un matériau à partir d'une accumulation de chaleur, il est aussi possible d'obtenir des impulsions plus resserrées temporellement que la fréquence de répétition. (Zimmermann, Richter, Döring, et al.). Certains traitements thermiques mono-impulsionnels sont utilisés pour transformer des couches minces absorbantes (Oh and Lee).

L'usage des lasers s'est rapidement très répandu dans le traitement des matériaux, pouvant ainsi modifier/transformer des systèmes : le contrôle de l'énergie déposée par laser étant historiquement mal connu, les industries ont recours au traitement par laser, à des énergies élevées, dans des applications tels que le découpage, la soudure et la texturation en surface (Brown Arnold), à partir de modifications/ transformations du système induites par le laser tel que l'ablation ou la fusion.

Progressivement, les industries se sont intéressées à la structuration des matériaux par traitement laser en créant des modifications plus douces sans perte de matière. Historiquement, les analyses des effets induits par laser ont vu le jour à travers l'étude du cas du traitement des surfaces métalliques (Anisimov et al.). Dans le cas de notre étude, nous étudierons les transformations/modifications d'un traitement par laser en volume.

Pour acquérir de nouvelles fonctions dans le verre tel que la biréfringence (Shimizu, Sakakura, Ohnishi, and Yasuhiko Shimotsuma, Takayuki, Kiyotaka, Kazuyuki), il est possible de densifier le matériau par différents types de traitement laser tel qu'avec un laser continu (Vignes et al.), ou des lasers impulsionnels (Sakakura et al.) permettant ainsi de modifier les propriétés physico-chimiques du verre.

Les articles sur l'impact laser à la surface d'un matériau diélectrique sont plus rares que sur les substrats métalliques. La plupart abordent le cas d'un substrat seul sans couches (Doualle et al.). En effet, la complexité supplémentaire d'un système multi-couches provient de la discontinuité des propriétés physico-chimiques au niveau des interfaces. Certaines industries utilisent le traitement par laser pour structurer des verres constitués d'un empilement de couches. Cependant, très peu d'articles étudient le cas de substrat avec une couche mince d'une épaisseur de l'ordre de : centaines de nm (couche d'ITO (Szorenyi and Laude Kantor), de TiO₂ et LZO (Nakajima, Shinoda, and Tsuchiya) ou silicium amorphe (Said-Bacar et al.) sur verre) ; dizaines de nm (couche d'ITO sur PET (McDonnell et al.)). La compréhension des effets thermiques associés à ce traitement permettra, par exemple, de contrôler des transformations dans certaines couches sans détériorer les propriétés du substrat de verre.

Depuis les années 1980 à nos jours, différentes industries comme celles du photovoltaïque ou de la microélectronique, utilisent le laser pour créer des transformations dans leur système comme la cristallisation pour parvenir à de nouvelles

Introduction

fonctions. Néanmoins, la compréhension des effets thermiques liés au traitement par laser reste encore partielle dans les systèmes à couche contenant des matériaux transparents à la longueur d'onde du laser. De plus, beaucoup de scientifiques modifient localement une couche déposée sur un substrat, mais leur analyse du substrat dans les zones d'impacts se limite à l'étude morphologique. Les industries ont cependant besoin de savoir si la structure du substrat a aussi été modifiée. Il est donc nécessaire d'étudier les modifications de manière plus approfondie afin de comprendre si elles ont lieu, dans le substrat de verre. Il est intéressant, pour les industries, de pouvoir prédire toutes les transformations/ modifications qu'un traitement laser peut provoquer dans un système, à l'aide d'un outil de modélisation pour des objectifs d'innovation et d'optimisation. Est-ce possible cependant de prédire ces transformations ?

Certains collègues ont déjà abordé la question. Il s'agit initialement de résoudre un problème à caractère multi-physiques qui pourrait faire intervenir de la mécanique, notamment pour expliquer des déformations dans le volume, de la thermique, du rayonnement... (Shimizu, Sakakura, Ohnishi, Shimotsuma, et al.).

Afin de simplifier notre étude, et comme beaucoup de scientifiques, nous ferons l'hypothèse que le problème est régi par la thermique. De ce fait, pour résoudre l'équation de Fourier, certains chercheurs utilisent des méthodes analytiques, quand la physique le permet (Shimizu, Sakakura, Ohnishi, and Yasuhiko Shimotsuma, Takayuki, Kiyotaka, Kazuyuki). C'est le cas, par exemple, où la forme de l'impulsion temporelle du laser est de type gaussienne. D'autres ont jugé nécessaire de résoudre le problème thermique par élément finis comme dans notre cas, où la forme de l'impulsion est particulière.

La géométrie la plus utilisée est en trois dimensions avec une symétrie cylindrique. Dans la majorité des publications, comme par exemple (Doualle Thomas) ou (Colvin et al.), des hypothèses sont émises comme l'homogénéité du matériau, le transfert de chaleur qui est régi par la conduction (avec une convection, et/ou une évaporation non pris en compte). Dans certains articles, elles seraient couplées à une physique de rayonnement. Les interférences lumineuses dans la couche sont soit annoncées comme prises en compte sans la démonstration (Nakajima, Shinoda, and Tsuchiya ; Szorenyi and Laude Kantor), ou approximées par un coefficient de réflexion effectif (Said-Bacar et al.). Notre problème étant proche de ces physiques, nous avons émis les mêmes hypothèses pour résoudre notre problème thermique. En faisant l'hypothèse que toutes les transformations sont déterminées par le traitement thermique produit en chaque point par l'absorption de l'impulsion laser, la question serait-elle alors : comment modéliser la distribution de température, dans un système constitué d'une couche de verre d'une composition donnée, déposée sur un substrat de verre d'une autre composition, quand on irradie l'ensemble avec un laser pulsé ?

Pour étudier la faisabilité de cet outil de prédiction et ajuster le modèle numérique développé, deux échantillons expérimentaux seront utilisés. Ils seront constituées d'une

couche mince de TiO_2 ou de SiO_2 déposé sur un substrat de verre.

Il est nécessaire d'obtenir la distribution de température dans l'espace et dans le temps pour pouvoir modéliser les modifications/ transformations du matériau durant et après traitement thermique par laser. Pour cela, il est nécessaire de résoudre l'équation de Fourier par éléments finis. De ce fait, après une étude bibliographique approfondie présentée dans le **chapitre 1**, nous avons décrit un modèle thermique dans un chapitre 2, puis nous avons caractérisé les modifications/ transformations induites par traitement laser dans un chapitre 4.

0.2 TRAVAUX REALISES POUR RESOUDRE LA PROBLEMATIQUE

Pour résoudre cette problématique thermique par éléments finis, le logiciel Comsol multiphysics a été utilisé. Les détails du développement du calcul dans ce logiciel ont été décrits dans le **chapitre 2**, où sont abordées les différentes hypothèses adoptées ainsi que leur justification. Pour vérifier notre modèle numérique, nous l'avons adapté à des modèles résolus analytiquement, numériquement et dont la température a été estimée expérimentalement. C'est ce qui nous a donné à le comparer à des solutions exactes.

Notre modèle numérique a été ajusté par des expériences : deux structures modèles ont été choisies. La première est constituée d'une couche mince de TiO_2 déposée par pulvérisation cathodique magnétron ($\alpha_{355nm} = 47\,790\text{ cm}^{-1}$) sur un substrat de verre. Le TiO_2 est intéressant pour l'industrie : il permet au verre d'avoir des fonctionnalités intelligentes. Le deuxième est constitué d'une couche mince de SiO_2 ($\alpha_{355nm} = 693\text{ cm}^{-1}$), déposé par méthode chimique sol-gel, sur un substrat de verre. Cette couche mince est beaucoup moins absorbante que le TiO_2 à la longueur d'onde du laser utilisé. Ces échantillons ont été traités thermiquement au laser UV 355nm, avec une impulsion ayant une durée de l'ordre de la nanoseconde à la dizaine de nanosecondes, et une énergie d'impulsion variant de 0.4kW à 20kW. La préparation de ces échantillons ainsi que leur traitement par laser sont détaillés dans le chapitre 3.

De plus, pour pouvoir modéliser ce problème thermique, il est nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques de chaque matériau (indice, coefficient d'absorption, C_p). Les mesures de ces paramètres ainsi que la caractérisation des échantillons après traitement thermiques sont aussi décrites dans ce **chapitre 3**.

Nous avons caractérisé les effets d'un traitement thermique en fonction de l'énergie d'impulsion. Pour comprendre les différentes zones observables au microscope optique, déjà différenciées par leur couleur et leur contraste, nous avons, en première approche, étudié les profils des impacts, par mesure à l'AFM et à l'Interféromètre à décalage de

Introduction

phase (PSI). Ce dernier appareil permet de réussir des mesures rapides de profils et d'étudier la reproductibilité des cratères. Les températures atteintes lors du traitement par laser nous poussent à penser qu'il puisse y avoir une migration chimique. Ainsi, pour étudier cette hypothèse, des mesures au MEB avec une analyse EDS ont été effectuées sur les cratères. Pour étudier les modifications/ transformations, nous avons analysé la structure de la zone impactée par spectroscopie confocale Raman. Elle nous a permis de mettre en évidence les modifications structurales de type température fictive dans le verre, ou les changements de phases de type cristallisation. Une mesure MEB avec une analyse EBSD, complémentaire à cette analyse, nous a permis de valider la présence de certaines phases de cristallisation. L'interprétation de certains résultats fait l'objet d'un article. Au cours de sa rédaction, un article suivant la même logique sur l'étude de cristallisation a été publié mais sur un système différent, utilisant des couches minces subissant un traitement laser ns multi-impulsionnel (Du et al.). Les résultats de ces mesures ainsi que les discussions sont décrits dans le **chapitre 4**.

Après avoir analysé les différentes transformations/ modifications obtenues après traitement par laser, ces résultats sont interprétés par le modèle numérique développé. Certains ajustements ont été pris en compte dans un modèle plus élaboré, comme la correction de données d'entrée pour compenser les pertes d'énergie dues aux changements de phase et/ou à la présence d'un plasma. Cet outil a été utilisé pour estimer le seuil d'ablation, les seuils de cristallisation et les transformations de température fictive.

En conclusion, notre problématique initiale est discutée. Les limites de notre modèle thermique sont présentées ainsi que le domaine d'applicabilité de notre outil. On peut dès à présent, dire qu'un outil de modélisation est possible dans certaines limites.

1 CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1.1 INTERACTION LASER-MATIERE

Suite aux concentrations spectrale, spatiale et temporelle, importantes de l'énergie lumineuse produite par un laser, l'interaction laser-matière peut suivre différents mécanismes d'absorption et de dissipation d'énergie dans les matériaux. On notera à titre d'exemple l'absorption linéaire ou multi-photons, les pertes d'excès d'énergie par radiation, la conduction vers les zones moins chaudes de l'échantillon, la réémission de photons, et enfin les transformations structurales ou les changements de phase des matériaux. La durée d'impulsion laser, par rapport aux temps caractéristiques des transformations, est un paramètre très important (Rethfeld, Sokolowski-Tinten, and Anisimov Von der Linde). Par exemple, avec des lasers à impulsions ultra-courtes (ps, fs), le matériau n'a pas le temps d'évacuer par conduction la chaleur de la zone d'impact vers le reste du matériau, elle est de ce fait encore plus localisée (Hallo et al. ; Castillejo Ossi, Zhigilei).

Il ne peut pas y avoir d'approche générale pour l'analyse de l'interaction laser-matière. Les phénomènes-clef sont définis par l'ensemble des paramètres du système étudié. Nous relèverons tout d'abord des paramètres liés à l'échantillon : composition, propriétés physiques ou encore géométrie comme par exemple substrat seul ou avec des couches. D'autres paramètres sont propres au laser: longueur d'onde, puissance, durée d'impulsion, cadence d'impulsions etc.. Certains paramètres sont relatifs à la géométrie du traitement : forme et dimension du faisceau, focalisation, vitesse de déplacement du faisceau.

Les transformations dans un verre massif sous l'impact laser ont été largement étudiées dans le cas des lasers continus (Vignes et al.) et pulsés (ns (McDonnell et al.) et fs (McDonnell et al. ; Sakakura et al. ; Shimizu, Sakakura, Ohnishi, and Yasuhiko Shimotsuma, Takayuki, Kiyotaka, Kazuyuki)). Des recherches ont été également consacrées aux bouquets d'impulsions (« burst » en anglais), qui correspond au cas particulier des lasers aux impulsions ultra-courtes quand leur fréquence de répétition est très importante (Zimmermann, Richter, Döring, et al.)). Dans la plupart de ces études, le faisceau laser est focalisé sous la surface du verre. C'est ce qui permet de s'affranchir des problèmes de répétabilité liés aux défauts de surface (Natoli et al.). On comprend que ce système est moins contraignant pour l'élaboration d'échantillons.

Lorsque les mécanismes clefs d'interaction laser-matière sont déterminés, l'analyse

théorique devient possible mais demeure conséquente de la nécessité de résolution des équations aux dérivées partielles dans l'espace et souvent dans le temps. Pour la grande majorité des cas, l'approche purement analytique requiert des hypothèses simplificatrices trop importantes et n'est donc pas applicable. Les modélisations par éléments finis sont nécessaires. Les publications mentionnent des codes de simulations par éléments finis développés maison ou des produits commerciaux (Doualle et al. ; Said-Bacar et al.) (SYSWELD pour le traitement des métaux, COMSOL Multiphysics plus générale).

Historiquement, l'analyse d'effets thermiques induits par laser a débuté par l'étude du cas du traitement des surfaces métalliques (Anisimov et al.). Comme la profondeur caractéristique d'absorption (l'épaisseur de peau) des métaux dans UV-visible-proche IR ne dépasse pas 100 nm, la pénétration du champ lumineux incident dans le métal est très faible et peut être négligée. La source thermique photo-induite est considérée comme une source à la surface dans de tels systèmes.

Le cas des milieux partiellement absorbants complique significativement le problème. Premièrement, le faisceau laser pénètre à l'intérieur de l'échantillon et est absorbé lors de la propagation. La distribution spatiale de puissance absorbée dans le volume de pénétration crée une source de chaleur volumique non-symétrique. Dans le cas des systèmes à couches, la distribution de puissance absorbée se trouve compliquée d'avantage par la différence entre les propriétés physico-chimiques des matériaux des couches et du substrat avec, par exemple, l'apparition d'interférences etc.

Dans la littérature, les scientifiques cherchent à enlever localement la couche en évitant l'ablation du substrat, mais leur analyse du substrat dans les zones d'impacts se limite à l'étude morphologique.

De plus, l'analyse théorique nécessite plusieurs paramètres de matériaux comme l'indice, la capacité calorifique, la conductivité thermique, la densité. Ces paramètres sont à leur tour dépendants de la température. Dans le cas des matériaux diélectriques, une légère modification de la composition peut engendrer les changements de ces paramètres (Doualle et al. ; Szorenyi and Laude Kantor ; Wlodarczyk), ainsi que des températures caractéristiques des matériaux comme par exemple la température de fusion ou d'évaporation.

1.2 LASER VERSUS AUTRES SOURCES THERMIQUES

Le laser est intéressant car son émission stimulée est sous forme d'un pic (Figure 1). Ainsi, par exemple, si on comparait le domaine spectral électromagnétique d'une lampe avec celui d'un laser, celui-ci est bien plus fin dans le cas d'un laser.

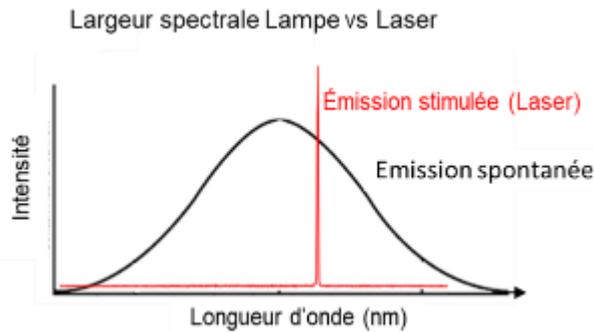


Figure 1 : Schéma explicatif de la différence entre l'émission d'un laser et d'une lampe

Le traitement thermique par laser est comparé au traitement traditionnel au four. Etant le moyen le plus classique, le four présente beaucoup d'inconvénients tels que le coût, le temps, les émissions de CO₂... Le traitement par laser a pour grand avantage de pouvoir traiter thermiquement des matériaux de façon très rapide et très localisée. Il est possible de chauffer des matériaux à des températures très élevées et de façon très rapide afin de produire des traitements thermiques très courts.

On note aussi tous les avantages du traitement laser sur un système composé d'un substrat. Ce dernier est chauffé de manière très faible, et cet échauffement peut être négligeable dans certains cas. En effet, les travaux de (Schumann et al.) appuient cet avantage. L'absorption de la lumière étant sur une profondeur définie il est possible de laisser le substrat relativement froid.

On peut aussi citer (Schmitz and Strehmel) qui décrit les radiateurs infrarouges (IR) comme source de traitement thermique ayant remplacé avec succès les fours (étant une source ayant pour gamme de longueurs d'onde la lumière rouge jusqu'à plusieurs milliers de nanomètres (traitement plus doux et sans dommage thermique). En revanche, cette gamme de longueur d'onde, étant large, est à l'origine de beaucoup de perte notamment dans les matériaux qui absorbent peu dans l'IR. Les LED (diodes électroluminescentes) proches de l'infrarouge (NIR) peuvent être utilisées comme source de traitement thermique ayant une plage d'émission plus étroite. En revanche, il a été remarqué que l'angle de divergence d'une telle source était non négligeable. Il provoque ainsi une source de chaleur peu efficace. Par la suite, les lasers à diode NIR ont remplacé les LED comme source de chaleur plus puissante avec un angle de divergence faible.

Beaucoup d'auteurs ont comparé les effets d'un traitement thermique au laser avec des traitements thermiques plus traditionnels. Ils accordent beaucoup d'avantage au traitement par laser. On peut citer par exemple les travaux de (Sharma et al.) qui énumèrent les avantages déjà décrits précédemment, en ajoutant un intérêt particulier à modifier des directions de magnétisation sur un seul échantillon (Berthold et al.). L'application de recuit laser focalisé a permis de définir dans le cas de travaux, des structures ferromagnétiques/antiferromagnétiques à l'échelle micrométrique (Porat,

Bar-Ad, and Schuller ; U. Singh et al.).

1.3 TRANSFORMATION DU MATERIAU PAR TRAITEMENT LASER

Dans cette section, nous avons décrit trois types de modifications/transformation du matériau suivant les températures atteintes et la cinétique. A hautes températures, le phénomène d'ablation est décrit, puis dans une seconde sous partie, nous avons repris certains articles sur la cristallisation et enfin en dernière sous partie, nous avons abordé le concept de température fictive qui est une modification plus douce du matériau. Ce sont les trois transformations étudiées dans cette thèse.

1.3.1 Changement de structure :

1.3.1.1 Température fictive (T_f)

Dans cette section, nous avons étudié la littérature afin de définir le paramètre de T_f et nous avons expliqué en quoi ce paramètre nous permet d'étudier les modifications du matériau durant et après traitement thermique d'un substrat de verre recouvert d'une couche mince. Ainsi, nous avons relevé les relations des propriétés physico-chimiques d'un verre avec la T_f .

1.3.1.1.1 Concept de la température fictive :

Le verre fondu est généralement considéré comme un fluide simple ou newtonien. C'est ce qui signifie que la contrainte de cisaillement σ est proportionnelle au taux de cisaillement :

$$\sigma = \eta j \quad (1-1)$$

où la constante de proportionnalité η est la viscosité du fluide ou la mesure d'une résistance à l'écoulement interne du fluide. Dans le cas du verre, des écarts à cette loi ont été trouvés pour des valeurs extrêmes de taux de cisaillement ($< 10^{-8}$ cm/s) et de contrainte de cisaillement ($> 10^{13}$ dPa.s) (Scholtze).

Dans les écoulements visqueux, dont fait partie le verre fondu, une déformation demande un certain temps. Ce temps caractéristique est appelé temps de relaxation τ (ou aussi temps de relaxation Maxwell). Il peut être lié à la viscosité de la manière suivante :

$$\eta = G\tau \quad (1-2)$$

où G est le module de cisaillement.

La Figure 2 montre la viscosité en fonction de la température d'un verre sodocalcique.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Le point de flexion peut être observé à la viscosité d'environ 10^{13} dPa.s pour tous les verres. La température de ce point de flexion est appelée température de transition vitreuse T_g . Elle varie en fonction de la composition, et dans le cas de verre sodocalcique illustré par la Figure 2, $T_g = 823\text{K}$. Ce paramètre varie avec la composition du verre mais ne tient pas compte de l'histoire thermique du verre.

En 1946, (Tool) a proposé d'introduire un nouveau terme, « une température fictive », pour décrire la température de passage à l'état vitreux dans les cas où le verre se solidifie dans différentes conditions de refroidissement. En d'autres termes, la température fictive correspond à la température la plus élevée permettant d'atteindre un état d'équilibre du verre liquide (Geissberger and Galeener). Bien que la température fictive ait été introduite pour le verre, aujourd'hui, ce terme est également utilisé dans d'autres matériaux tels que les polymères amorphes (Beresna Martynas et al.), les alliages amorphes (Cost), les monocristaux (Puro and Karov). Certaines études sur la T_f existent aussi pour des échantillons de porcelaine (Beresna Martynas et al.).

Le verre solide est un système hors équilibre et ses propriétés ne peuvent être décrites en termes de thermodynamique hors d'équilibre. Ainsi, une température fictive est un nouveau paramètre introduit pour décrire le degré d'ordre du liquide lors de son refroidissement. (Zarzycki ; Barton and Guillemet)

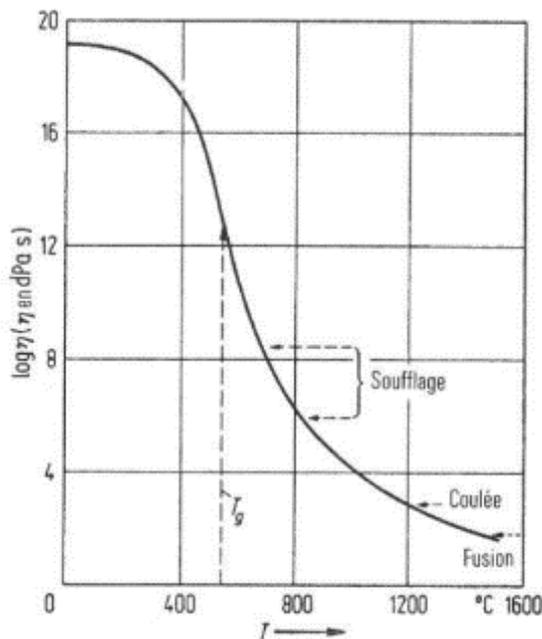


Figure 2: Viscosity as a function of temperature for soda–lime glass of following composition (in mass percents): 71. SiO_2 , 0.1 TiO_2 , 1.2 Al_2O_3 , 0.2 Fe_2O_3 , 6.8 CaO , 4.2 MgO , 15.0 Na_2O , 0.4 K_2O , 0.4 SO_3 (Scholtze).

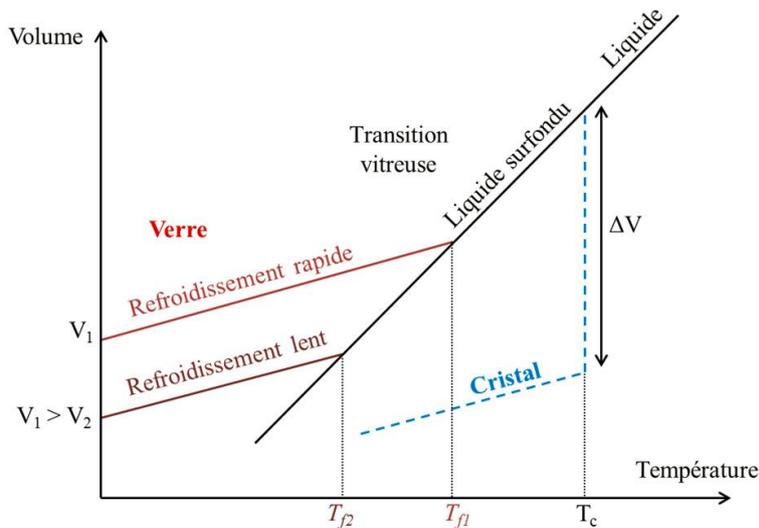


Figure 3 : Impact de la vitesse de refroidissement sur la température fictive (Scholtze)

En 1946, (Tool) suggère que le verre se comporte comme un solide lorsqu'il est exposé à un refroidissement ou un chauffage rapide, ou comme un liquide si le changement de température est lent.

La dépendance de T_f avec la vitesse de refroidissement a pour conséquence que les verres produits par refroidissement à différentes vitesses varient également dans leurs propriétés. La Figure 3 montre clairement que le volume spécifique du verre augmente avec la vitesse de refroidissement. Les verres qui refroidissent rapidement (trempe thermique) sont moins denses, ce qui correspond à une structure plus "ouverte" du liquide à une température de refroidissement plus élevée. Le même constat peut être fait pour d'autres propriétés : les verres, dont le refroidissement est rapide, auront un indice de réfraction plus faible, une viscosité plus faible et une conductivité plus élevée, etc. (Zarzycki)

La température fictive dépend donc de l'histoire thermique du verre. Ainsi, plus le refroidissement du liquide est rapide, plus la température fictive du verre est élevée. C'est ce qui est mis en évidence sur la Figure 3. (Heili Manon)

Si l'on chauffe un verre dans une zone de transition vitreuse, la température fictive du système est proche, de la température d'équilibre, donc de sa stabilisation ou sa relaxation structurale. L'auteur nous informe également comment prédire le calcul les propriétés d'un verre à partir de son histoire thermique. (Barton and Guillemet)

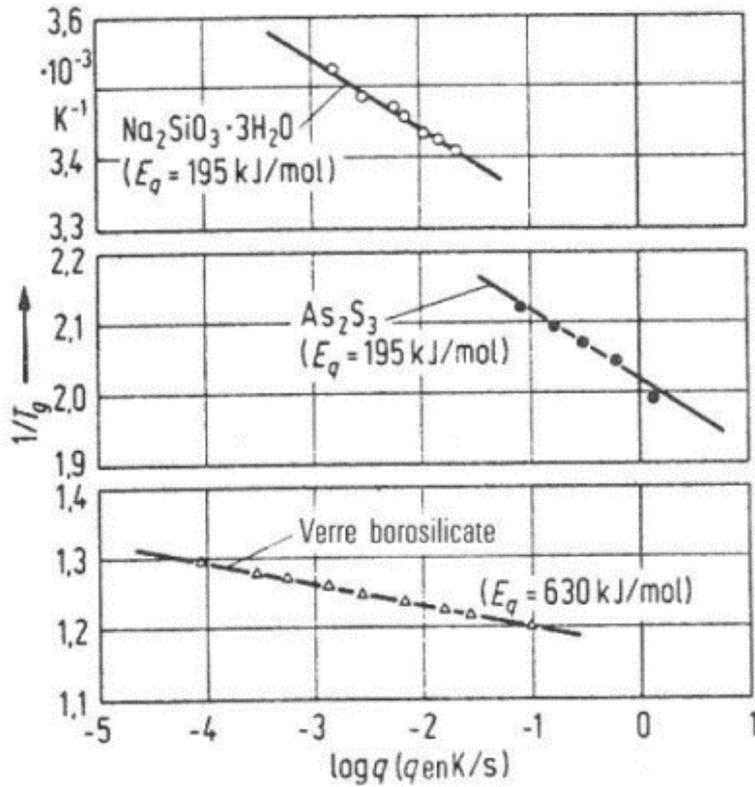


Figure 4 : Impact de la vitesse de refroidissement sur la Température de transition vitreuse (Scholtze)

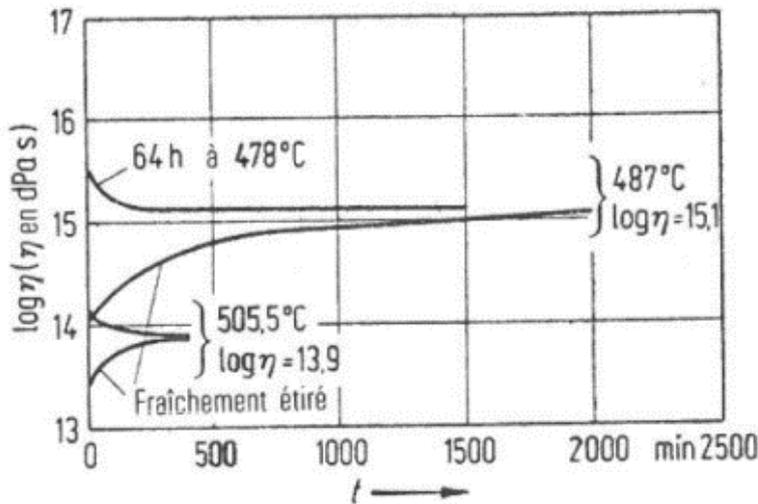


Figure 5 : Variation de la viscosité en fonction du temps pour une température $T < T_g$ pour un verre sodo-calcaïque (71%wt SiO_2 , 0.1%wt TiO_2 , 1.2%wt Al_2O_3 , 0.2%wt Fe_2O_3 , 6.8%wt CaO , 4.2%wt MgO , 15.0%wt Na_2O , 0.4%wt K_2O , 0.4%wt SO_3) (Scholtze)

Pour un verre surfondu, la T_f est supérieure à la température d'équilibre. Pour un verre sous-refroidi, la T_f est inférieure à la température d'équilibre. Si le refroidissement est rapide, la T_f est considérée égale à la température de recuit (Geissberger and Galeener) puisque le temps de recuit est supérieur au temps de relaxation (Martinez). Pour le verre

dont la structure est figée, T_f est constante. (Barton and Guillemet).

Nous pouvons donc parler de cyclage thermique. En effet, il n'est pas correct de travailler avec des propriétés physico-chimiques sans tenir compte de l'histoire thermique du verre (dans le concept de T_f).

Au-dessus de l'intervalle de transition vitreuse, on a nécessairement $T_f = T$ (Barton et al.). Si on fait maintenir un verre à une température T située dans la transition vitreuse, sa température fictive T_f va tendre vers T . Un tel traitement thermique, appelé stabilisation ou relaxation structurale, transforme progressivement un verre en liquide d'équilibre.

1.3.1.1.2 Relation entre T_f et propriétés physico-chimique du verre

La modification de la structure du verre, et donc de sa température fictive, entraîne le changement de propriétés physiques tels que la densité, l'indice de réfraction (Scholtze), la contrainte (Scholtze), la diffusion Rayleigh (Scholtze), la viscosité (Barton and Guillemet).

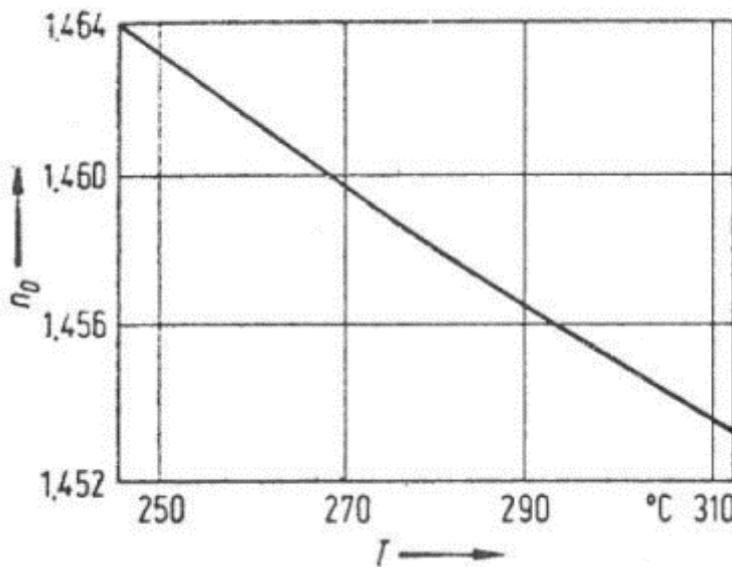


Figure 6 : Indice de réfraction à température ambiante du verre B_2O_3 en fonction de la T_f (Scholtze)

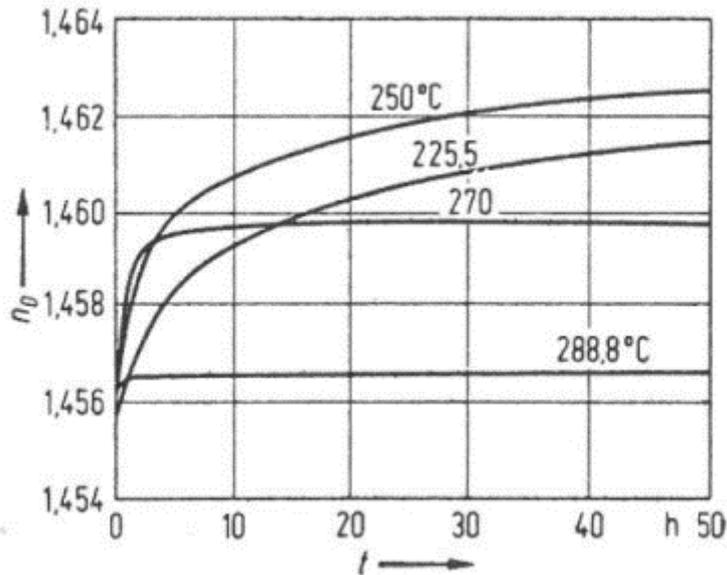


Figure 7 : Indice de réfraction à température ambiante du verre B_2O_3 , qui a atteint un équilibre à $310.5^\circ C$ suivi d'un traitement thermique à des températures, comme indiqué dans le graphique (Scholtze)

(Bressel et al.) trouve une relation entre la densité d'un verre de silice et de la T_f :

$$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right] = 2.1898 + 9.3 \cdot 10^{-6} T_f [^\circ C] \quad (1-3)$$

L'équation de Lorentz-Lorenz sur la réfraction molaire A fourni le lien entre la densité ρ et l'indice de réfraction n :

$$A = \frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{W n^2 - 1}{\rho n^2 + 1} \quad (1-4)$$

Avec N représentant la densité du nombre moléculaire, α est la polarisabilité et W est le poids moléculaire. De ce fait, le changement d'indice de réfraction Δn de la silice induit par le changement de densité $\Delta \rho$ peut être estimé comme suit (Martinet Martinez, Coussa, Champagnon, Tomozawa):

$$\Delta n = \frac{n_0^4 - 1}{4n_0} \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \quad (1-5)$$

où l'indice 0 indique les propriétés initiales du matériau. Lorsque la densité augmente, l'indice de réfraction augmente. Par conséquent, en contrôlant la T_f , il est possible d'ajuster l'indice de réfraction, ainsi que d'autres propriétés physico-chimiques, telles que la dilatation thermique (Brückner) et la diffusion Rayleigh (Scholtze ; Lines Malcolm). De nombreuses propriétés physico-chimiques dépendent de la T_f , et sont résumées dans le tableau ci-dessous : (Heili Manon ; Lancry, Regnier, and Poumellec)

Variation	Propriétés	Références
Augmente avec la T_f	Densité	(Brückner ; Shelby: 'Density of vitreous silica': 'Fictive temperature and density of doped vitreous silica' ; Kakiuchida et al.)
	Indice de réfraction	
	Coefficient d'expansion thermique	(Haken et al. ; Kakiuchida et al.)
	Module de Young	(Brückner)
	Diffusion Rayleigh	(Fraser)
		(Le Parc, Guenot Champagnon, and Dubois ; Sakaguchi and Todoroki ; Tsujikawa, Tajima, and Zhou ; Kakiuchida, Saito, and Ikushima: 'Fictive-temperature dependence of structural relaxation in silica glass')
Diminue avec la T_f	Polarisabilité	(Kakiuchida, Saito, and Ikushima: 'Refractive index, density and polarizability of silica glass with various fictive temperatures')
	Viscosité	
	Compression isotherme	(Hong ; Hetherington and Jack)
		(Saito, Kakiuchida, and Ikushima ; Levelut et al.)

Tableau 1 : dépendance des propriétés physico-chimiques avec la température fictive

1.3.1.1.3 Estimation de la T_f

Il existe différentes manières d'étudier la température fictive. En premier temps, nous avons décrit comment estimer théoriquement la température fictive en utilisant la méthode dite de Tool-Nayanaswamy.

Dans la littérature, on trouve deux méthodes expérimentales : l'une par spectroscopie infrarouge, l'autre par spectroscopie Raman. La méthode de mesure par spectroscopie infrarouge de T_f ne sera pas étudiée dans ce rapport. Nous avons choisi de nous intéresser à la spectroscopie Raman pour la raison suivante : il s'agit d'une autre méthode d'analyse de la structure d'un échantillon, relativement proche de la spectroscopie infrarouge. La spectroscopie Raman fournit également une signature spectrale, mais avec des règles de sélection différentes. Cette dernière est en effet

sensible aux variations de la polarisabilité lors de la vibration tandis que la spectroscopie IR est sensible aux variations de moments dipolaires. En plus du fait qu'elle soit non destructive, la spectroscopie Raman présente l'avantage du caractère in-situ et la rapidité des mesures. Contrairement à la spectroscopie IR, la qualité de surface a un impact beaucoup plus faible sur la position des bandes observées et ainsi aucun polissage préalable n'est nécessaire (Heili Manon). Cette méthode est détaillée dans une seconde partie et consiste à étudier les variations de la structure des bandes dans le cas du verre à base de silice par spectroscopie Raman (Chemarin, Champagnon, and Panczer ; Le Parc ; Helander ; Agarwal, Kenneth Davis, and Minoru Tomozawa).

❖ Détermination de la T_f par l'histoire thermique

Dans cette section, nous avons repris les travaux de (Poumellec and Lancry) qui décrit la variation de T_f dans un cas de recuit isotherme à une température T_2 non dépendante du temps.

Préambule : Rappel de chimie : définition d'une réaction du premier ordre

On considère $[A] \xrightarrow{k} [B]$ avec k la constante de réaction

La quantité de $[B]$ qui dépend de t et des coordonnées de position dans le matériau, est définie localement d'une manière générale par une relation de conservation :

$$\frac{d[B]}{dt} + \overrightarrow{div} \vec{j}_B = k[A] \quad (1-6)$$

avec $\overrightarrow{div} \vec{j}_B$ le terme de diffusion. \vec{j}_B est le flux de B.

Remarque : attention si les coordonnées spatiales se déplacent dans le repère du laboratoire, on a un terme supplémentaire de convection : $\frac{d[B]}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial B}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$ où \vec{r} dépend de t .

Si on suppose que la réaction se fait plus rapidement que la diffusion, le terme de divergence peut être négligé et on a :

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A] \quad (1-7)$$

avec $k(T, E) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$ pour un mécanisme d'Arrhenius, k_0 étant une fréquence de vibration et E l'énergie d'activation de la réaction.

Pour calculer la concentration $[B]$, on utilise la loi de conservation des espèces qui lie $[A]$ et $[B]$:

Chapitre 1 : Etat de l'art

$$[A] + [B] = A_0 \quad (1-8)$$

D'où,

$$\frac{d[B]}{dt} = k(A_0 - [B]) \quad (1-9)$$

Si on définit x comme étant le degré d'avancement,

$$x(t, T, E) = \frac{[B]}{A_0} \quad (1-10)$$

Alors

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x) \quad (1-11)$$

Et,

$$x(t, T, E) = 1 - \exp(-k(T, E)t) = 1 - \exp\left(-k_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)t\right) \quad (1-12)$$

Si, la température est dépendante du temps, alors l'expression du degré d'avancement s'exprime de la manière suivante :

$$x(t, T(t), E) = 1 - \exp\left(\int_0^t -k(T(t'), E) dt'\right) \quad (1-13)$$

Evolution pour une consigne T_2 non dépendante du temps (traitement isotherme)

La valeur moyenne de T_f dans un volume donné, $\bar{T}_f(t, T_2, T_1)$, est obtenue à partir de la définition de x et de sa moyenne dans le volume. On a :

$$\bar{x}(t, T_2) = \int_0^\infty x(t, T_2, E_a) g(E_a) dE_a \quad (1-14)$$

Avec $\bar{x}(t, T_2) = \frac{T_f(t, T_2, T_1) - T_1}{T_2 - T_1}$ et $\int_0^\infty g(E_a) dE_a = 1$ avec $g(E_a)$ la fonction de distribution d'énergie d'activation. L'énergie d'activation de T_f , étant un paramètre macroscopique, correspond à la somme de toutes les possibilités de chemin de relaxation de la T . En d'autres termes, l'écart que l'on mesure entre T_2 et T_f correspond à la somme pondérée de tous les écarts que peut produire la relaxation de chaque point pour aller vers T_2 .

Chapitre 1 : Etat de l'art

- Cas simple : si on a une seule énergie d'activation qui détermine la viscosité

Pour une seule énergie d'activation, on a, $g(E_a)=\delta(E_0)$, i.e. la viscosité est la même partout.

$$k(T, E_0) = \frac{G(T)}{\eta(T, E_0)} \quad (1-15)$$

Alors :

$$\bar{x}(t, T_2) = x(t, T_2, E_0) \quad (1-16)$$

$$\text{avec } x(t, T, E_0) = 1 - \exp(-k(T, E_0)t) = 1 - \exp\left(-k_0 t \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)\right)$$

On obtient finalement, l'expression suivante pour l'évolution de la température fictive :

$$\frac{\bar{T}_f(t, T_2, T_1) - T_1}{T_2 - T_1} = 1 - \exp(-k(T_2, E_0)t) \quad (1-17)$$

N.B. 1 : l'insertion de la température finale (et pas une autre) dans le second membre de l'expression ci-dessus, est induite en remarquant que k repose sur des modes de vibration dont la propagation est beaucoup plus rapide (c'est celle de la conductibilité thermique) que celle de l'évolution structurale que traduit le changement de T_f .

Nous pourrions comparer la conductibilité thermique $L^2 = 4Dt$, la taille de l'échantillon étudié ainsi que le temps de relaxation. Ces informations nous renseignent sur les temps de propagation d'énergie à différentes échelles.

N.B. 2 : la formule ci-dessus est également valable pour traduire une modification de T_f au chauffage comme au refroidissement.

- Cas d'énergies d'activation distribuées de la constante de réaction (où les temps de relaxation sont distribués, soit différents localement d'un point à un autre dans le matériau).

Si on étudie maintenant le cas d'énergie d'activation distribuée, par exemple due à une viscosité dont l'énergie d'activation est différente localement, en reprenant les équations (0-44) et (0-47), on a :

Chapitre 1 : Etat de l'art

$$\frac{\bar{T}_f(t, T_2, T_1) - T_1}{T_2 - T_1} = \int_0^{\infty} x(t, T_2, E_a) g(E_a) dE_a \quad (1-18)$$

Avec $g(E)$ la distribution d'énergie d'activation en chaque point de l'échantillon.

Cette intégrale est difficile à calculer généralement. On peut cependant remarquer que si x varie plus rapidement avec E_a (donc avec T_f aussi) qu'avec la fonction de distribution, alors on peut remplacer x par une fonction « marche » ((Poumellec and Lancry). La position énergétique de cette « marche » est définie par l'équation :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial E_a^2} = 0 \quad (1-19)$$

On appelle cette énergie « énergie de démarcation » et on la note généralement E_d . Ces fonctions sont représentés sur la Figure 8.

Donc pour $E_a < E_d$, $x=1$ et pour $E > E_d$, $x = 0$, on a :

$$\bar{x}(E_a(t, T_2)) = \int_0^{E_d(t, T_2)} g(E_a) dE_a \quad (1-20)$$

Où

$$\frac{\bar{T}_f(t, T_1, T_2, E_d) - T_1}{T_2 - T_1} = \int_0^{E_d(t, T_2)} g(E) dE \quad (1-21)$$

N.B. : On notera que \bar{x} ne dépend pas de T_1 , mais que \bar{T}_f en dépend du fait de la normalisation.

La courbe de \bar{x} en fonction de E_d est une courbe maîtresse. Elle réunit t et T_2 en une seule variable E_d . Sa dérivée fournit la fonction de distribution :

$$\frac{d\bar{x}}{dE_d} = g(E_a) \quad (1-22)$$

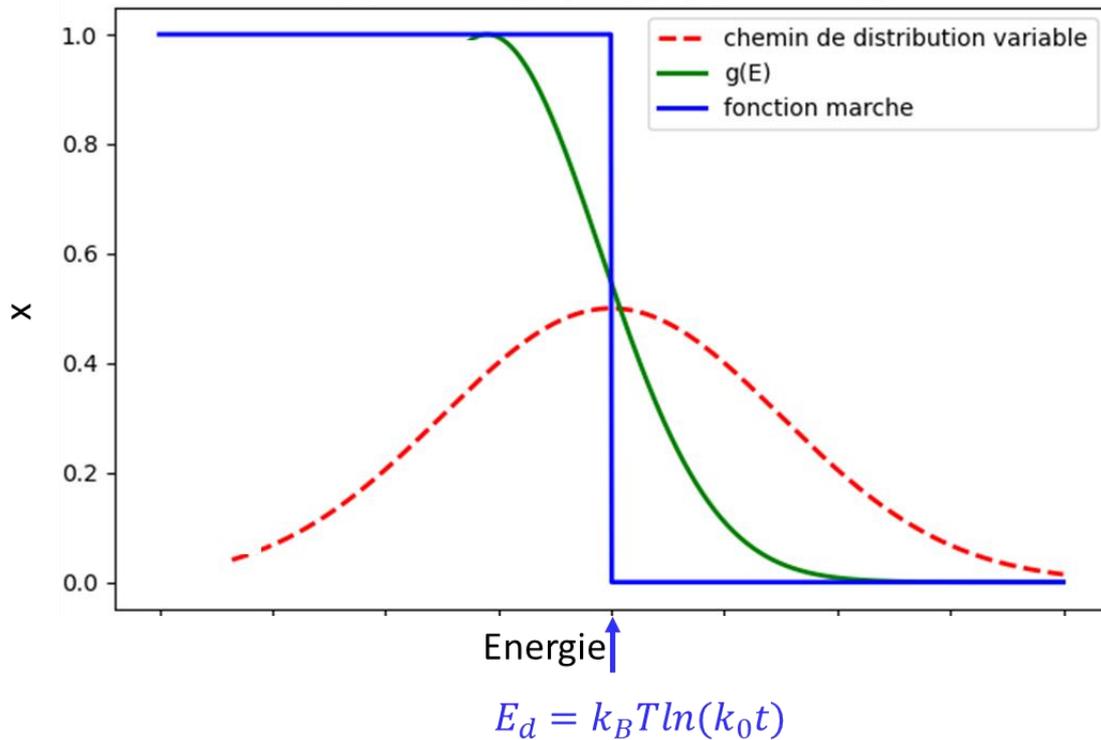


Figure 8 : Schéma explicatif de l'énergie de démarcation

Dans ce cas, le temps estimé pour que la T_f atteigne la consigne T_2 est défini en disant que $\bar{x}(E_d(t, T_2))$ doit être proche de 1 à 1% près.

La solution de l'équation (0-19) dépend de l'expression de la fonction de distribution. Il n'y a pas de réponse générale.

❖ Analyse spectroscopique de la T_f

- Corrélation entre la T_f et les bandes spectrales Raman

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la température fictive dans un verre d'oxydes à partir de spectre Raman.

La température fictive T_f des verres à base de silice peut être déterminée de façon fiable par spectroscopie Raman (Li, Agrawal, and Tomozawa) (Chemarin, Champagnon, and Panczer ; Helander ; Le Parc). Cette méthode utilise une relation empirique entre le nombre d'ondes, la largeur et/ou l'intensité des bandes structurales de silice et la température fictive. Cependant, cette méthode nécessite la mesure de référence, car les caractéristiques des bandes de silice (position, intensité et largeur) varient non seulement avec la T_f mais aussi avec la composition du matériau et même le processus d'élaboration (Li, Agrawal, and Tomozawa ; Dong-Lae et al. ; Lancry et al.). De plus, en fonction de la vitesse du processus de refroidissement, la T_f à la surface et dans le volume de l'échantillon peut être différent (Peng et al. ; Lancry et al.).

Chapitre 1 : Etat de l'art

La Figure 9 représente le spectre Raman de la silice et le Tableau 2 décrit la signification physique de chaque bande de ce spectre (Heili Manon).

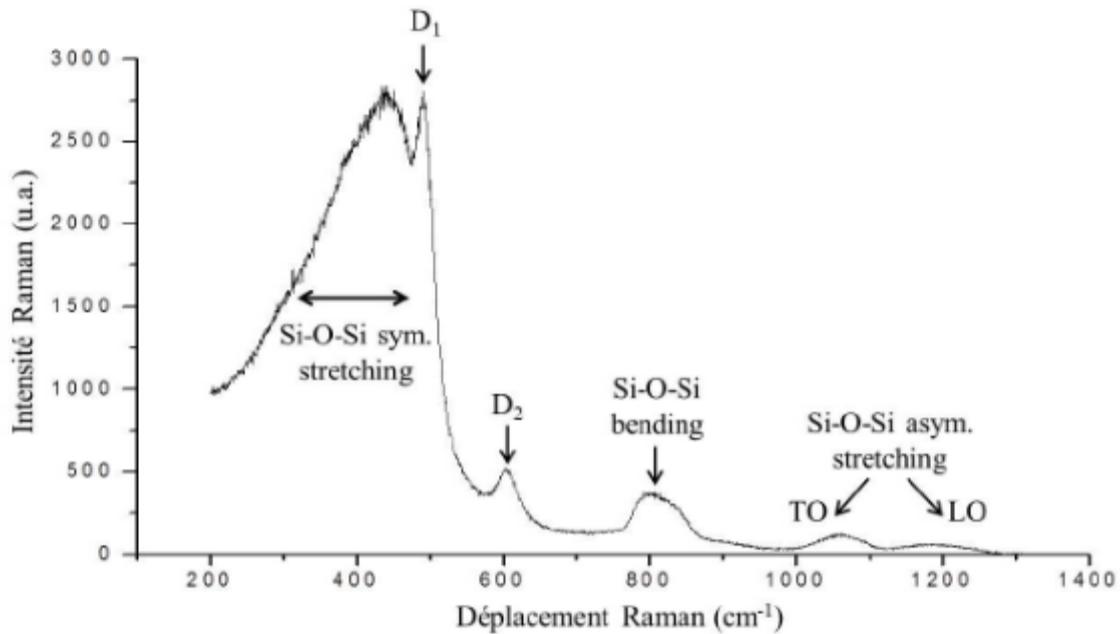


Figure 9 : Spectre Raman d'un verre de silice pure (Heili Manon)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution de la bande	Références
440	Vibration d'élongation symétrique des oxygènes pontants dans les cycles de tétraèdres	(Sen and Thorpe ; Galeener: 'Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses')
	Mode de déformation (bending mode)	(Hehlen and Simon) (Shcheblanov N. S. et al.)
495	Bande de « défaut D1 » liée à la « respiration » des cycles d'oxygènes pontants dans les cycles à 4 tétraèdres	(Galeener: 'Planar rings in glasses': 'Planar rings in vitreous silica')
605	Bande de « défaut D2 » liée à la « respiration » des cycles d'oxygènes dans les cycles à 3	(Galeener: 'Planar rings in glasses': 'Planar rings in

	tétraèdres	vitreous silica')
800	Vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si	(Sen and Thorpe ; Galeener: 'Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses')
1060	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si (TO)	(Sen and Thorpe ; Galeener: 'Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses')
1200	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si (LO)	(Sen and Thorpe ; Galeener: 'Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses')

Tableau 2 : Signification physico-chimique des bandes Raman de la silice (Heili Manon)

Pour étudier la T_f , les scientifiques peuvent avoir des avis divergents concernant les bandes spectrales qui dépendent de la température fictive.

Chaque bande du spectre (Figure 9) a une signification physique dans la structure du matériau, ainsi on trouve les définitions suivantes :

- Une première bande, la plus large ayant pour centre 400 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'étirement symétrique de la liaison Si-O-Si notamment celles présentes dans les cycles à 6 tétraèdres. Sa largeur est reliée à la dispersion des angles inter tétraèdres $\theta_{Si-O-Si}$ et sa position à la valeur moyenne de cet angle. (Bressel et al.) définit cette bande à 440 cm^{-1}
- La bande « bending » reflète les vibrations symétriques des liaisons Si-O-Si.
- Les deux bandes à 1060 et 1200 cm^{-1} appelées TO et LO respectivement correspondent aux vibrations d'élongation asymétrique.

Nous nous sommes alors posés la question : quelles bandes étudiées pour déterminer la T_f ?

Des études se sont intéressées à la variation de la position de chaque bande par rapport à leur température fictive : les bandes « bending » TO et LO ne devraient pas dépendre de la température fictive d'après (Heili Manon).

Dans une autre étude, il est montré que, pour des verres de silice, ces bandes se décalent faiblement avec la température de recuit. D'après (Le Parc et al.), la bande « bending » se décale vers les déplacements Raman élevés lorsque la température de recuit augmente alors que la bande TO se déplace vers les plus petits décalages Raman. Concernant les autres bandes, leurs variations avec T_f sont trop faibles.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Dans la littérature, des échantillons de silice dopé au germanium ont été étudiés. Une bande supplémentaire est observée. Elle est due à un dopage au Ge 24,9% (700 cm^{-1}) mais ne semble pas être influencée par la variation de la température fictive. En revanche les bandes D1 et D2 augmentent en amplitude avec la T_f . De plus, lorsque la température fictive augmente, les bandes sont décalées vers les plus basses fréquences. (Heili Manon ; Martinez ; Geissberger and Galeener ; Bressel et al.) (avec du 5% wtGeO₂). On note, que dans le papier de (Le Parc) la bande à 800cm^{-1} bouge légèrement avec la T_f .

- Décomposition spectrale et courbe de calibration

Les bandes vibrationnelles sont souvent modélisées par des gaussiennes (Shimodaira, Saito, and Ikushima ; Mysen et al.) dont l'expression est la suivante :

$$f(\omega) = a_0 \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\omega - a_1}{a_2}\right)^2\right) \quad (1-23)$$

Avec a_0 l'amplitude, a_1 la position et a_2 la demi largeur à mi-hauteur de la gaussienne et ω la position de la bande.

Chaque bande du spectre a une signification physique dans la structure du matériau. Les positions (Heili Manon), les amplitudes (Agarwal, Kenneth Davis, and Minoru Tomozawa) et même la demi largeur à mi-hauteur de certaines de ces bandes varient avec la T_f . L'analyse spectroscopique de la T_f consiste à :

- L'étape de calibration, c'est-à-dire l'établissement des bandes dépendant de la T_f et des constantes a et b dans le lien entre la position de la bande ω et la T_f (Deschamps et al. ; Dong-Lae et al.) :

$$\omega = aT_f + b \quad (1-24)$$

Des échantillons de référence, c'est-à-dire des échantillons avec une T_f connue, sont nécessaires pour cette étape. Le nombre de ces échantillons définit la précision dans la définition des paramètres a et b . De tels échantillons de référence peuvent être obtenus en contrôlant les températures et durées de recuit des échantillons dans un four.

- Définir la T_f à partir de la structure de bande basée sur l'équation (1-24) pour le matériau pour lequel l'étape d'étalonnage a été effectuée.

On peut citer l'exemple de (Manyalibo et al.) qui étudie la T_f en fonction de la profondeur dans le cas d'un traitement laser CO₂ sur de la silice. Pour cette étude, la bande TO est choisie et est fittée par une gaussienne. La Figure 10 représente l'étude de T_f en

profondeur obtenue.

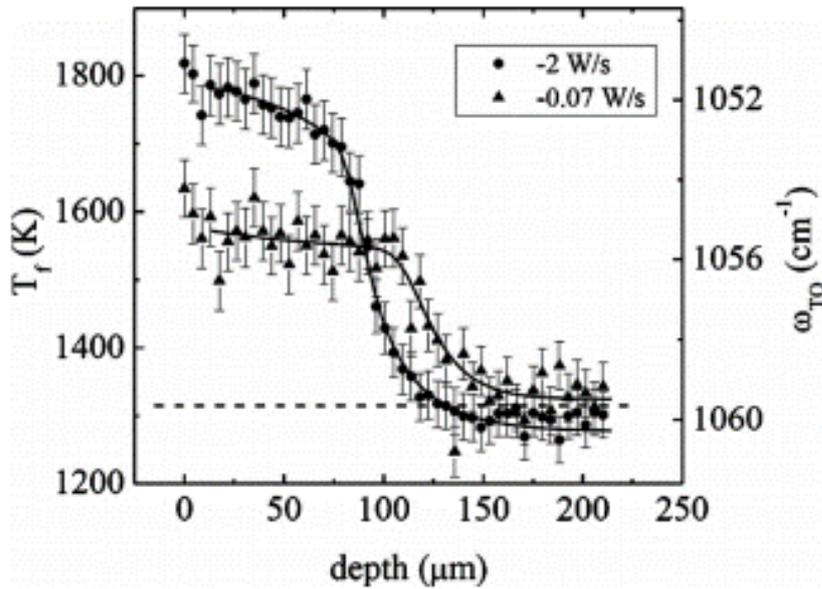


Figure 10 : Température fictive mesurée à partir de la bande TO en fonction de la profondeur pour deux rampes de puissance laser, correspondant à des modèles de relaxation différents. La ligne pointillée indique la température de recuit indiquée par le fabricant de verre. (Manyalibo et al.)

Cependant, cette décomposition spectrale en bandes séparées peut être source d'erreur et/ou d'incertitudes notamment lorsque la composition est différente. Dans ce cas, le lien entre la T_f et la structure peut être établi par le barycentre de la bande, c'est-à-dire en utilisant le barycentre au lieu de la position de la bande dans l'équation (0-54). (Deschamps et al.) montre comment le barycentre de la bande peut être défini à partir du spectre brut. Le barycentre correspond à la fréquence à la demi-intégrale (voir figure ci-dessous).

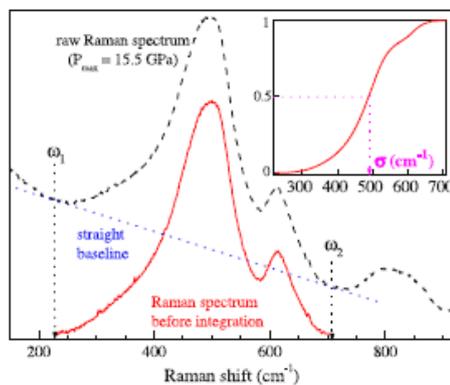


Figure 11 : Schéma explicatif de la détermination d'un barycentre à partir d'un spectre brut Raman

L'équation suivante est donc obtenue : (Deschamps et al.)

$$w(\text{cm}^{-1}) = aT_f + b \quad (1-25)$$

Avec w la position spectrale d'une bande délimitée par ω_1 et ω_2 sur la Figure 11.

Cette méthode a été utilisée par (Bergler et al.) pour étudier la modification de la T_f induite par laser ps à 1064nm. La courbe de calibration obtenue à partir du barycentre de bande et calibrée à différentes T_f , ainsi que la cartographie de la T_f obtenue sont représentées sur la Figure 12.

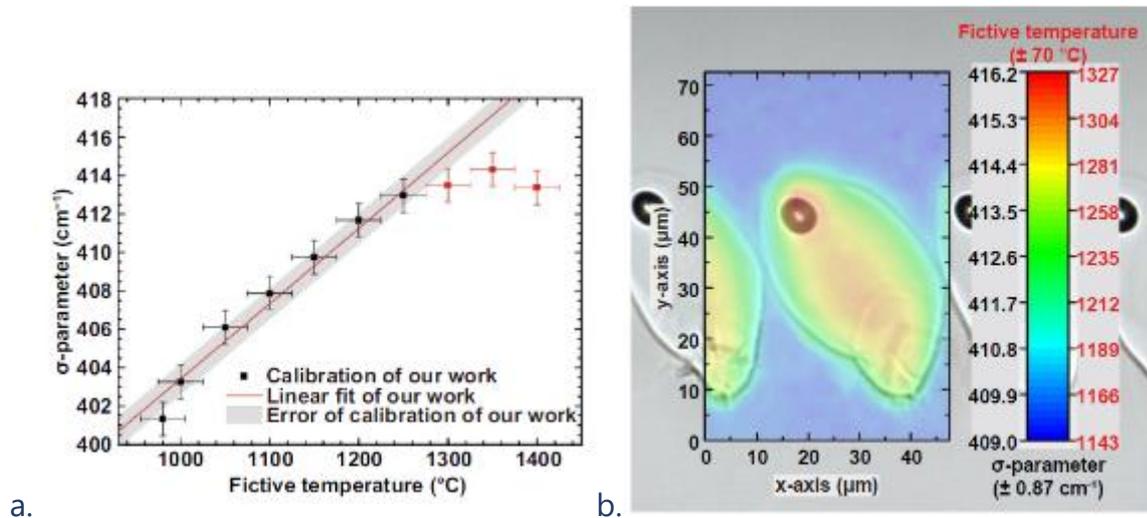


Figure 12 : a. courbe de calibration entre le barycentre de bande et T_f . b. Cartographie de la T_f induit par laser ps 1064nm (Bergler et al.)

1.3.1.2 Changement de phase : cristallisation

Pour comprendre la cristallisation qui est une transformation du matériau, nous avons étudié dans la littérature les théories thermodynamique et cinétique de ce processus. Par la suite, nous avons réduit notre domaine de recherche à celui qui nous intéresse c'est à dire à la cristallisation par laser statique dans le cas d'un échantillon de TiO_2 .

1.3.1.2.1 Théorie

❖ Thermodynamique

La cristallisation peut se produire lors du refroidissement d'un liquide lorsque l'enthalpie libre (fonction d'état qui permet d'étudier les équilibres chimiques réalisés à température et à pression constantes) est favorable. Cela se produit en dessous de la température de fusion du cristal. Si la cristallisation ne se produit pas pour des raisons cinétiques, le liquide en dessous de la température de fusion est appelé liquide surfondu. La dépendance de la température de fusion sur la composition chimique dans un diagramme de phase est appelée liquidus.

Le gain d'enthalpie libre lorsque la cristallisation commence à apparaître contient la diminution d'enthalpie libre globale et une énergie interfaciale entre le liquide et le solide. Mais même si la cristallisation est favorable, la cinétique peut ne pas l'être.

❖ Cinétique

La cristallisation est un processus qui implique une première étape de nucléation et une seconde de croissance. Lorsqu'il n'y a pas d'agent de nucléation (composés chimiques, particules ou surface), on parle de cristallisation homogène.

En 1897, Ostwald a formulé sa règle par étapes basée sur la théorie classique de la nucléation (CNT) établie par Gibbs, déclarant que la phase cristalline qui est nucléée à partir de la masse fondue n'a pas besoin d'être celle qui est thermodynamiquement la plus stable, mais celle qui est la plus proche en énergie libre de la phase fluide. Stranski et Totomanow ont réexaminé cette règle et ont fait valoir que la phase nucléée est la phase qui a la plus faible barrière d'énergie libre de formation plutôt que la phase qui est globalement stable dans les conditions qui prévalent (Rein ten Wolde Pieter and Daan Frenkel). Une deuxième théorie a donc été proposée. Elle suggère que la structure du noyau change avec les augmentations de taille pour des raisons thermodynamiques (Rein ten Wolde Pieter and Daan Frenkel). Avec les progrès de la technologie informatique, cette théorie a été confirmée et même précisée (Neuville Daniel et al.) (Fokin et al. ; Auer Stefan and Daan Frenkel).

La formation de germes cristallins dépend du nombre d'atomes qui viennent à la surface du noyau par unité de temps. La vitesse à laquelle les atomes peuvent diffuser vers la surface cristalline est liée à l'énergie d'activation $E_{\text{diffusion}}$ reflétant le transfert d'une unité structurale du liquide vers le noyau. L'énergie d'activation est liée aux espèces mobiles les plus lentes qui peuvent dépendre de la température.

Notez que pour $T < T_g$ (température de transition vitreuse définie à 10^{12} Pas et décrite dans la section suivante), la cristallisation ne peut se produire.

Le temps nécessaire pour développer la fraction volumique cristalline souhaitée le long d'un processus température-temps dépend du nombre de sites par unité de volume, N , disponibles pour la nucléation cristalline et de la vitesse, dr/dt , à laquelle les cristaux de taille r croissent avec le temps t . En supposant ce qui suit :

(1) nucléation interne aléatoire (taille d'échantillon infinie ou nucléation de surface négligeable) ;

(2) en appliquant la théorie JMAK (cristaux distribués au hasard dans un matériau homogène subissant une croissance isotrope, le taux de volume cristallin est proportionnel au volume non encore cristallisé, JMAK est de Johnson, Mehl (1939), Avrami (1941), Kolmogorov (1937)), pour le temps d'accumulation d'une certaine fraction cristalline volumique x_c pour un traitement non isotherme (Gutzow and Schmelzer)] :

Chapitre 1 : Etat de l'art

$$\frac{dx}{dt}(t) = -k(t)[1 - x(t)] \quad (1-26)$$

où $k(t)$ est le coefficient de réaction et qui, d'après JMAK vaut (Kolmogorov N.N. (1937) On the Statistical Theory of the Crystallization of Metals.):

$$k(t) = \int_0^t \frac{dN}{dt}(t') \cdot \frac{\partial \Delta V_{eff}(t', t)}{\partial t} dt' \quad (1-27)$$

où $\Delta V_{eff}(t', t)$ est une variation de volume effectif de t' à t le long du traitement thermique $T(t)$, que l'on peut écrire $A \left[\int_{t'}^t \frac{dr}{dt}(T(t'')) dt'' \right]^n$ avec l'hypothèse ci-dessus. Après intégration, $x(t)$ pour $T(t)$ est obtenu comme :

$$x_c(t)_{T(t)} = 1 - \exp \left\{ -A \int_0^t \frac{dN}{dt}(T(t')) dt' \left[\int_{t'}^t \frac{dr}{dt}(T(t'')) dt'' \right]^n \right\} \quad (1-28)$$

où A , n , d , et m sont des constantes détaillées par (Krüger and Deubener) ou (Gutzow and Schmelzer) selon la croissance cristalline.

Pour des conditions isothermes, les taux de nucléation et de croissance sont indépendants du temps ($dN/dt = I_0(T)$ et $dr/dt = U_0(T)$), l'équation ci-dessus se transforme en la suivante :

$$x_c(t)_{T=constant} = 1 - \exp \left\{ -\frac{A}{n+1} I_0(T) U_0(T)^n t^{n+1} \right\} \quad (1-29)$$

Un aperçu des valeurs possibles de n en fonction du mécanisme de nucléation et de la morphologie de croissance est disponible dans (Gutzow Schmelzer ; Weinberg, Birnie, and Shneidman).

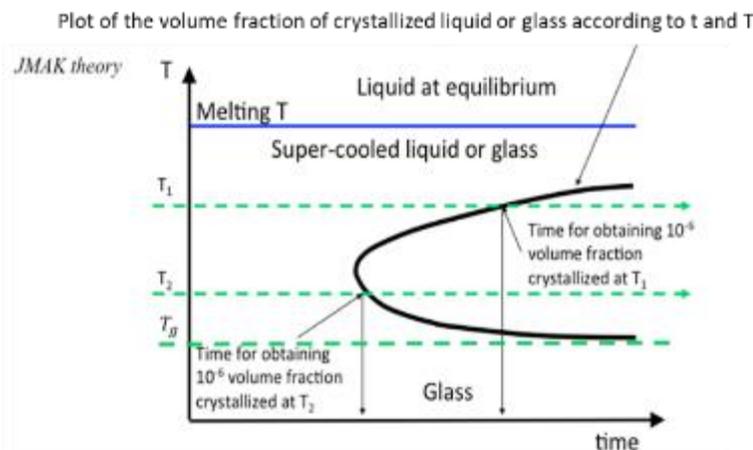


Figure 13: schéma d'un diagramme transformation-temps-température (TTT) de cristallisation. La ligne bleue correspond à la température de fusion (Deubener et al.).

Maintenant, avec l'équation JMAK pour le traitement isotherme, connaissant l'expression de dr/dt en fonction de T , il est possible de tracer l'isovaleur de la fraction volumique dans le plan (t,T) (Figure 14). Si le traitement thermique est réalisé à vitesse de refroidissement constante, le calcul doit être effectué numériquement.

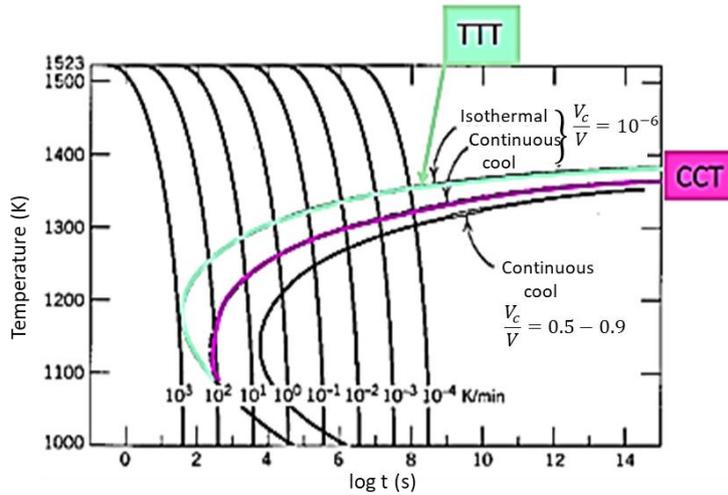


Figure 14: Différence entre diagramme TTT et CCT (continuous cooling transformation) adapté par (Yinnon and Uhlmann). (la vitesse de refroidissement maximale réalisable est de 107 K/s et est limitée par la diffusion thermique et la taille de l'échantillon. La vitesse de refroidissement critique est de 10^4 K/s pour le SiO_2 , 50 K/s pour le Salol (Phenyl salicylate), 10^7 K/s pour l'eau, 10^{10} K/s pour l'Argent.

Ainsi, le domaine de cristallisation dépend du mode de traitement thermique. Lorsque le traitement thermique n'atteint pas la T de fusion, une origine des temps de cristallisation n'est pas définie simplement sans calcul numérique. Cependant, sur la Figure 14, nous supposons que la forme du domaine de cristallisation n'est pas si différente et que les traitements thermiques sont donc capables de le traverser.

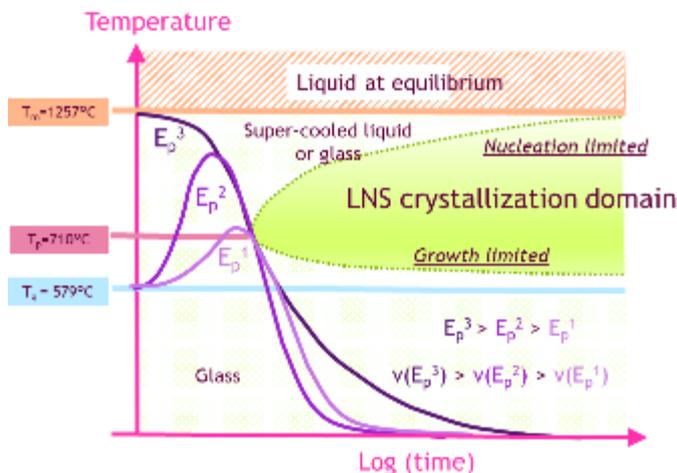


Figure 15: Schéma des cas de courbes de refroidissement thermique bordant le domaine de cristallisation (Poummellec, Cao, and Lancry)

Si la T moyenne maximale dépasse la T de fusion, le passé s'efface et le traitement thermique démarre à partir de la T de fusion sur la partie décroissante du profil T (Figure 15).

Chapitre 1 : Etat de l'art

Enfin, la courbe de refroidissement se rapprochent du domaine de cristallisation (Poummellec, Cao, and Lancry).

Remarque : Il existe de nombreuses autres approximations et de nombreux cas de voies différentes du verre au cristal. Certaines d'entre elles sont décrites dans les livres ou articles suivants (Neuville Daniel et al.) (Fokin et al. ; McMillan ; Scholtze ; Zarzycki ; Vogel ; Höland Beall ; Pye, Stevens, and LaCourse)

1.3.1.2.2 Cristallisation induite par laser statique

Dans le cas d'un faisceau statique, on obtient d'abord à faible puissance un point rempli de cristaux avant d'obtenir un anneau de cristallisation à plus forte puissance dans le cas d'une fibre optique, où la biréfringence a été analysé à partir d'un polariscope (Dürr). Ceci s'explique en admettant que la cristallisation ne se produit que pour des températures inférieures à celles de la fusion et supérieures à celles du temps d'irradiation pour atteindre le domaine de cristallisation TTT.

Pour de hautes températures, si on s'éloigne du centre, la température est suffisamment basse pour que la cristallisation se produise. Par conséquent, un anneau de cristaux se forme. A noter que les rayons de l'anneau dépendent de la puissance du laser et augmentent donc avec la puissance du laser.

Dans une telle géométrie (laser statique gaussien), il est possible d'observer une cristallisation orientée radialement suivant la géométrie radiale du gradient de température. Ceci est le cas de l'étude de (Fonjallaz et al.), présentant des études sur la mesure des contraintes de fibres optiques. La cristallisation commence à partir du rayon externe et se propage vers le centre car la nucléation est la plus rapide à basse température et la croissance plus rapide à des températures plus élevées.

Modifications/transformations du TiO₂

Pour des lasers visibles ou IR, des effets de densification ont été observés (Taylor and Fabes ; Wu, Choy, and Hensch). Une étude de la morphologie des grains au microscope électronique à balayage permet de suivre cette densification en mesurant la taille des grains (Taylor and Fabes). La cristallisation du TiO₂ amorphe peut être une conséquence de l'irradiation laser au même titre que par le biais d'un chauffage classique au four. Cet effet est largement rapporté dans la littérature. Exarhos et al. ont par exemple, observé des phénomènes irréversibles de cristallisation en anatase sur des couches sol-gel de TiO₂ (Exarhos, Hess, and Wood). Des effets similaires mais plus importants sont observés avec des lasers UV sur des couches de silice ainsi que de TiO₂ (Hiroaki Hirashima, Awazu). Il est également possible d'induire des transitions de phases entre les cristaux d'anatase et de rutile. Les températures élevées induites par l'absorption du faisceau lumineux permettent d'atteindre les conditions favorables au changement de phase (Dauksta et al.). Le Tableau 3 recense une partie des travaux d'irradiation laser UV sur des couches

de dioxyde de titane. De manière générale, la cristallisation d'une couche mince sol-gel TiO₂ induit une densification de cette dernière. En effet, les ultra-violets provoquent des clivages de liaisons au sein de la couche ainsi que des déshydratations. Ce réarrangement de matière a pour conséquence une diminution de l'épaisseur des couches d'un facteur de 2 (Exarhos and Aloï) combinée à une augmentation de l'indice de réfraction (Haeffele: "Etude de l'impact d'un laser UV pulsé sur une couche mince de dioxyde de titane").

Type de couche TiO₂	Longueur d'onde laser	Durée d'impulsion	Fluence (mJ/cm²)	Effet induit	Références
Anatase 70 nm sur verre	193 nm	20 ns	40-50	Cristallisation anatase puis rutile	(Mitrev et al.)
Amorphe 20 nm sur verre	248 nm	20 ns	35	Cristallisation rutile	(Ichikawa et al.)

Tableau 3 : Résumé des différents travaux de la littérature sur le traitement de couches TiO₂ par un laser. Effets associés. (Haeffele: "Stage: Etude de l'impact d'un laser UV pulsé sur une couche mince de dioxyde de titane")

Etude de la cristallisation par spectroscopie Raman dans le cas du TiO₂

Les phases rutile et anatase présentent chacune des modes de vibrations actifs en Raman. Chacun de ces modes est propre à un type de vibration (soit à une structure cristalline) et donne un pic à une fréquence bien définie. L'anatase présente des bandes majoritaires à 144, 197, 399, 515, 519 et 639 cm⁻¹. Ces bandes peuvent être attribuées aux symétries E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g}, B_{1g}, et E_g respectivement. Les bandes typiques de la phase rutile apparaissent à 235, 447 et 612 cm⁻¹ et correspondent respectivement aux symétries B_{1g}, E_g et A_{1g} (Hernandez). Leur spectre est représenté sur la Figure 16.

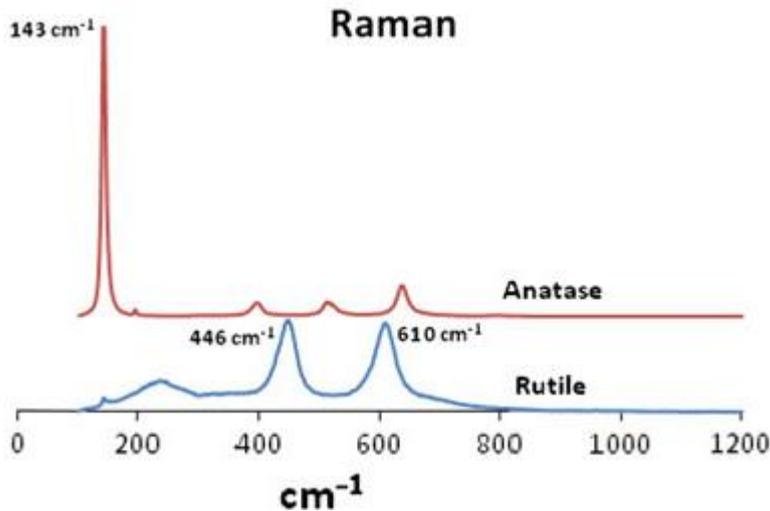


Figure 16: Spectres Raman du TiO_2 anatase (en rouge) et rutile (en bleu) (Hanaor and Sorrell)

Les spectres Raman des couches minces de TiO_2 cristallisées permettent de déterminer le type de cristal, mais donnent également d'autres informations. De nombreux auteurs ont alors essayé d'expliquer l'allure des spectres et de les mettre en lien avec la morphologie des cristaux, leurs compositions, etc... Dans les nanocristaux d'anatase, de nombreux auteurs observent un décalage du pic principal à 144 cm^{-1} vers les plus petites longueurs d'ondes (décalage dit "vers le bleu") ainsi qu'un élargissement du pic par rapport au signal de l'anatase bulk (Kozhevnikova, Shalaeva Ul'yanova, Zamyatin, Bokunyaeva, Yushkov, Kolosov, Buldakova, Yanchenko, Gorbunova, Pervova, Enyashin,, and Vorokh ; Mukherjee and Mergel ; Subramanian, Djaoued, and Robichaud). Dans les cristaux de rutile, le même phénomène est observable sur les deux pics à 447 et 612 cm^{-1} mais le décalage s'effectue "vers le rouge" (Mazza et al. ; Mukherjee and Mergel). Plusieurs facteurs ont été identifiés afin d'expliquer ce phénomène. Le facteur majoritaire est la taille des particules. Une corrélation entre la taille des particules d'anatase et la valeur de décalage sur le spectre Raman a été étudiée (Figure 17). Les cristaux de TiO_2 mesurés en-deçà de 20nm présentent des décalages pouvant aller de 142 à 160 cm^{-1} . D'autres facteurs peuvent expliquer ce phénomène, comme la non-stoechiométrie oxygène/titane par exemple. Parker et al. rapportent dans leurs travaux un décalage du pic principal de l'anatase d'environ 10 cm^{-1} pour une variation du taux d'oxygène du TiO_x de 2.00 à 1.89 (Parker and Siegel). Enfin, certains auteurs ont réussi à trouver un lien entre le décalage des pics Raman et les contraintes présentes dans les cristaux d'anatase (Alhomoudi Ibrahim and Newaz).

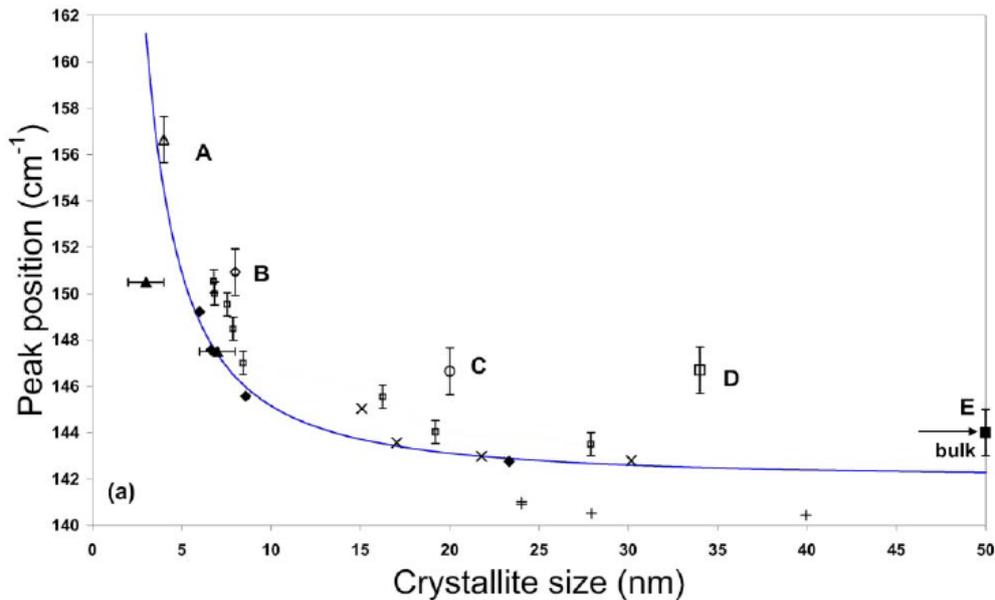


Figure 17: Evolution de la taille des cristallites de TiO_2 anatase en fonction du déplacement du pic principal E_g (Swamy et al.)

1.3.2 Ablation

Dans cette section, nous avons décrit le phénomène d'ablation à l'échelle de la configuration électronique, puis nous avons étudié avec quels types de laser l'ablation était possible. Enfin, nous avons cité certains auteurs afin de décrire les processus et mécanismes de ce phénomène d'après la littérature.

1.3.2.1 Configuration électronique

Dans le livre de (Miller) sont décrits les différents mécanismes à l'échelle de l'électron dus au phénomène d'ablation. Miller décrit un modèle qui prend en compte les mécanismes d'interaction des photons, la configuration électronique du réseau et les différents défauts/lacunes dus à la dissipation de l'énergie qui produit des phénomènes non linéaires provoquant l'ablation. Lors d'un traitement thermique par laser nanoseconde, les modifications des propriétés optiques du matériau se font durant et après l'irradiation, et s'y ajoutent des défauts créés à la surface du matériau. Ces modifications physico-chimiques conduisent aux phénomènes d'éjection massive d'atomes en surface.

1.3.2.2 Traitement laser pour l'ablation

Les processus d'ablation dépendent certes des paramètres physico-chimiques du matériau tels que la capacité calorifique, la conductivité thermique, le coefficient d'absorption mais aussi du laser utilisé. Une série de lasers permet de faire de l'ablation mais avec plus ou moins de précision. On peut par exemple citer l'exemple sur la Figure

18 où est représentée l'ablation d'un matériau avec 3 lasers différents ns, ps et fs. (Zhang Ghan)

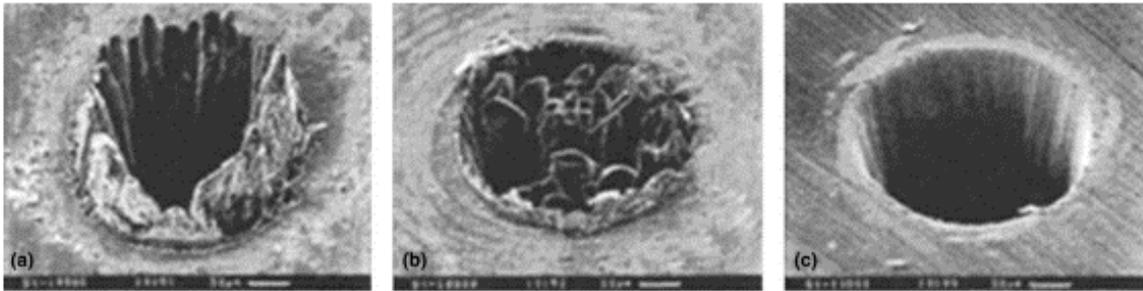


Figure 18 : Micrographies des trous percés au laser sur l'acier. La longueur d'onde est de 780 nm. Les largeurs d'impulsion sont (a) 3.3 ns, (b) 80ps et (c) 200 fs respectivement (Chichkov et al.)

Ces 3 échelles de temps de l'impulsion laser définissent les différents types de mécanismes qui interviennent. A l'échelle nanoseconde, l'énergie déposée par laser est absorbée par le matériau qui va chauffer. Le mouvement thermique de certaines particules est accéléré. L'énergie absorbée atteint l'énergie seuil de transformation et les particules vont s'évaporer conduisant à l'ablation du matériau. La longueur d'onde peut aussi avoir son intérêt selon l'absorption du matériau : à titre d'exemple les laser IR sont plus efficaces pour certains matériaux (Johnson, Bubb, and Haglund). Nous ne développerons pas le cas des impulsions courtes (fs) qui font intervenir des mécanismes non thermiques dus à une absorption de l'énergie non linéaires.

Lors de l'irradiation laser d'un matériau, l'énergie incidente intervient dans différents processus : une partie va être absorbée par le matériau, une autre sera réfléchi, et une troisième transmise. Par conservation de l'énergie, la somme de toutes ces énergies doit correspondre à l'énergie incidente. L'équation ci-dessous est alors obtenu : (Zhang Ghan)

$$P_0 = P_R + P_\beta + P_\varepsilon \quad (1-30)$$

$$\frac{P_R}{P_0} + \frac{P_\beta}{P_0} + \frac{P_\varepsilon}{P_0} = 1 \quad (1-31)$$

Ave $R = \frac{P_R}{P_0}$, $\beta = \frac{P_\beta}{P_0}$ et $\varepsilon = \frac{P_\varepsilon}{P_0}$ représentant respectivement la réflectivité, l'absorbance et la transmission.

1.3.2.3 Processus et mécanisme d'ablation

(Zhang Ghan) décrit le début de l'ablation lorsque le matériau s'évapore et que l'énergie déposée dépasse une certaine énergie seuil d'ablation. Certains auteurs comme (Karimzadeh, Anvari, and Mansour) ont tenté de déterminer cette énergie seuil d'ablation à partir d'un modèle théorique.

(Zhang Ghan) décrit ce phénomène comme étant une absorption de l'énergie par la surface du matériau qui va ensuite gonfler en augmentant de volume. L'énergie des électrons excités est transférée au réseau. Lorsque la température du matériau atteint les seuils de transformation, les phénomènes physiques correspondants telles que la fusion, la vaporisation et l'ébullition se produisent.

La vapeur qui se forme au-dessus du matériau (qui peut être sous forme de gouttelettes micrométriques) absorbe en continu l'irradiation laser. Ainsi, elle peut être ionisée et formée ce qu'on appelle un plasma (Figure 19). La partie de ce plasma proche de la surface du matériau, dont la densité de particule est très élevée, est appelée corona et peut absorber jusqu'à 98% de l'énergie incident du laser (par absorption de bremsstrahlung et effet de photoionisation). Ainsi l'énergie reçue par le matériau est bien plus faible que l'énergie incidente (Zhang Ghan).

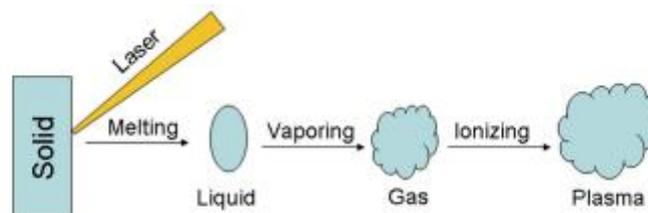


Figure 3 The process of laser ablation by thermal effect.

Figure 19 : Le processus d'ablation expliqué par effet thermique induit par irradiation laser

Les processus d'ablation sont bien plus complexes à l'échelle électronique (Kessler et al. ; Garrison, Itina, and Zhigilei). Le phénomène d'ébullition peut aussi apparaître dans certains traitements thermiques. Le seuil d'ablation est défini par (Zhang Ghan) comme étant un seuil plus élevé que celui de l'ébullition. Or dans certains traitements thermiques, la matière peut surchauffer, c'est-à-dire que le seuil d'ébullition est dépassé mais la matière ne bout pas pour des conditions cinétiques. Ainsi la moindre petite perturbation peut provoquer une ébullition dite explosive.

(Dabby Paek) décrit un modèle, basé sur la conduction thermique, du phénomène d'ablation comme étant la succession de plusieurs ébullitions explosives. Certains travaux expérimentaux valident ce modèle (Anismov et al. ; Klocke).

D'autres auteurs décrivent le phénomène d'ablation dans certains cas comme étant produit par la vaporisation de la matière sous la surface pouvant ainsi créer des bulles et une explosion dite thermique. En effet, on peut aussi citer les travaux de (Karimzadeh,

Anvari, and Mansour) qui a observé des gouttelettes micrométriques autour de la zone ablatée et qui l'explique par une instabilité thermodynamique de surface fondue. L'auteur décrit aussi l'ablation due à un traitement thermique laser ns comme étant l'expulsion massive de la matière fondue.

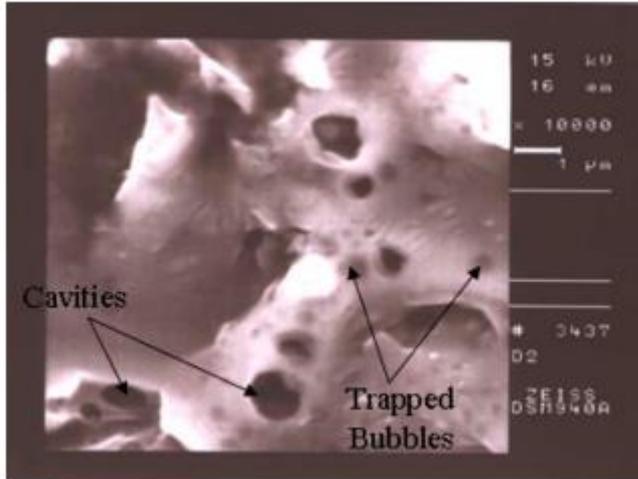


Figure 20 : Image MEB de la morphologie d'un échantillon de silice sous DMSO après 5 impulsions laser (@532 nm) de fluence 5 J/cm^2 . (Karimzadeh, Anvari, and Mansour)

Après irradiation laser, on peut observer, comme c'est le cas sur la Figure 19, une couronne autour du cratère. Selon les systèmes et les auteurs, on peut citer trois cas de figures :

- Un gonflement de la matière puis une ablation au centre créant une couronne autour du cratère (Figure 21) (Zhang Ghan) (Baset et al.)

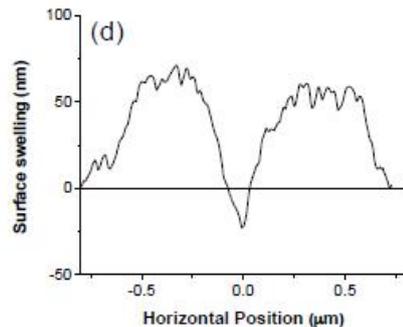
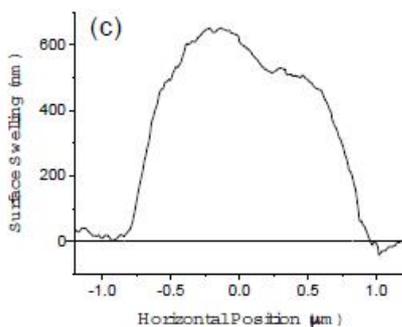
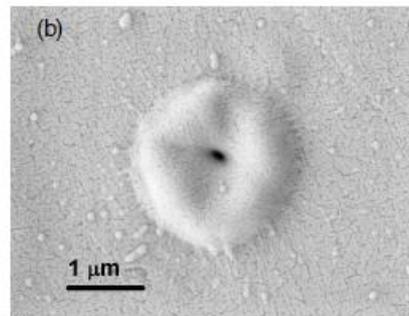
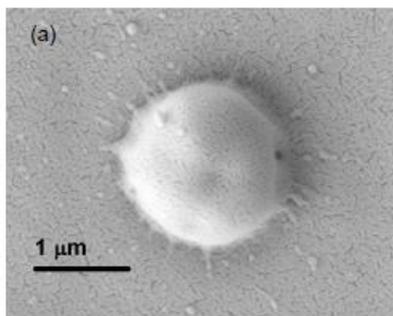


Figure 21 : Topographie de surface induit par une impulsion laser fs dans un bulk de PMMA. Image MEB produit par (a) lumière polarisée circulaire avec une impulsion d'énergie de 640nJ et (b) lumière polarisée linéaire avec une impulsion d'énergies de 650nJ. Section AFM respective en (c) et (d) et en ligne pointillée la surface avant impulsion

- Un redépôt de matière (Karimzadeh, Anvari, and Mansour)
- De la matière fondue sous l'irradiation est poussée par des forces de pression vers l'extérieur du cratère (Figure 22) (Vora et al.)

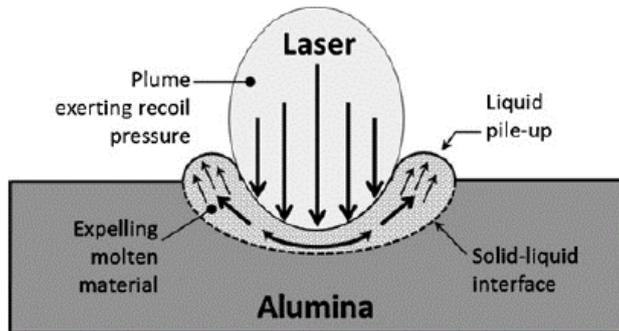


Figure 22 : Schéma de l'interaction laser-matière et des effets en surface lors d'ablation par laser (Vora et al.)

1.4 ESTIMATION DE TEMPERATURE DURANT LE TRAITEMENT LASER

1.4.1 Mesure de la température localement lors d'une irradiation (in situ)

Une mesure de la température à l'échelle de quelques ns et avec une résolution à l'échelle du micron a été démontrée par deux méthodes : l'effet de lentille transitoire (TrL) et la mesure du rapport Stokes-anti-Stokes par spectroscopie micro-Raman.

1.4.1.1 Effet de la lentille transitoire (Fernandez et al.)

La méthode des lentilles thermiques (TL) est décrite dans (Terazima and Azumi ; Braslavsky et al.). La méthode dite TrL est une variante. Dans ces méthodes, l'effet de lentille dû à la modification de l'indice de réfraction après absorption est détecté lorsque le modèle d'intensité modifie le faisceau de sonde transmis. Dans de nombreux cas, un signal TrL est détecté comme la transmission à travers un sténopé comme le montre la Figure 23 (Sakakura Masaaki et al.). Etant donné que le faisceau de sonde sur le trou d'épingle est dilaté ou contracté par la lentille transitoire, le changement de la transmittance à travers le trou d'épingle reflète l'effet de lentille transitoire. Étant donné que le TrL provient de la dilatation thermique et du changement de polarisabilité moléculaire dû au changement de température dans le volume photoexcité, le changement de température peut être évalué en détectant le signal TrL. De plus, la diffusion thermique, c'est-à-dire le refroidissement du verre photoexcité, peut être mesurée à partir de la décroissance du signal TrL.

A titre d'exemple, (Sakakura Masaaki et al.) a étudié l'évolution de température après une impulsion laser femtoseconde.

Le signal TrL a augmenté en plusieurs centaines de nanosecondes et a diminué en plusieurs microsecondes. L'amplitude de la montée et l'intensité maximale du signal TrL ont augmenté avec l'énergie de l'impulsion d'excitation.

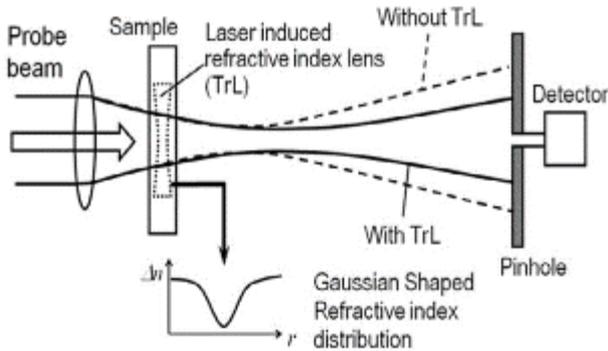


Figure 23: Principe de mesure du signal TrL (Sakakura Masaaki et al.)

Les signaux TrL proviennent de la modification de la distribution de phase du faisceau sonde après passage dans la région photoexcitée. Par conséquent, pour simuler les signaux TrL dus à la diffusion thermique, la modification de la distribution de phase $\Delta\phi(r,t)$ peut être dérivée en utilisant le changement de température. Si l'on suppose que le changement d'indice de réfraction est proportionnel au changement de température, la modification de la distribution de phase du faisceau sonde après avoir traversé la région chauffée peut être calculée par intégration le long de la direction de propagation du faisceau z :

$$\Delta\phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^l \frac{dn}{dT}(T) \Delta T(t, r, z) dz \quad (1-32)$$

Étant donné que le signal TrL est l'intensité lumineuse à travers le trou d'épingle, l'intensité du signal TrL peut être obtenue en calculant l'intensité au niveau de la partie centrale du faisceau de sonde (Power).

1.4.1.2 Rapport Stokes-anti-Stokes

Pour observer le changement de distribution de température, une autre méthode consiste en la mesure du spectre Raman dépendant de la température par un microscope Raman confocal (Tomoki Yoshino et al.). Étant donné que l'intensité de la bande anti-Stokes dans le spectre Raman dépend de la population d'états vibratoires excités, le rapport entre les intensités des bandes Stokes et anti-Stokes peut être utilisé pour mesurer la température. Si le matériau est en équilibre thermique, le rapport peut être exprimé en termes de distribution de Boltzmann (Kittel) :

$$\frac{I_{AntiStokes}}{I_{Stokes}} = C \cdot \frac{(\nu_0 + \nu_R)^3}{(\nu_0 - \nu_R)^3} \cdot \exp\left(-\frac{h\nu_R}{k_B T}\right) \quad (1-33)$$

où I_S et I_{AS} sont les intensités des bandes Raman Stokes et anti-Stokes, respectivement à la fréquence ν_R (ν_0 est la fréquence d'excitation et C est une constante d'étalonnage). Le rapport anti-stokes sur stokes augmente avec la température, comme le montre la Figure 24. Étant donné que la fréquence Raman, ν_R , est connue à partir des spectres Raman, la température T peut être obtenue à partir du rapport d'intensité observé avec une précision de quelques degrés et la résolution spatiale est d'environ le micron (la taille du foyer).

Cette méthode a été utilisée dans le cas d'une étude après irradiation laser femtoseconde à l'intérieur d'un verre (Tomoki Yoshino et al. ; Yoshino, Yasuyuki Matsumoto, and Kazuyoshi). L'évolution temporelle de la température dans la région photoexcitée à partir de l'analyse des spectres Raman observés est représentée sur les Figure 24(c) et Figure 24 (d). Tant dans la silice fondue que dans les verres B33, les temps de refroidissement étaient de $0,1\mu s$ à $10\mu s$ et les augmentations de température initiales étaient supérieures à 1000 K , ce qui correspond aux mesures TrL.

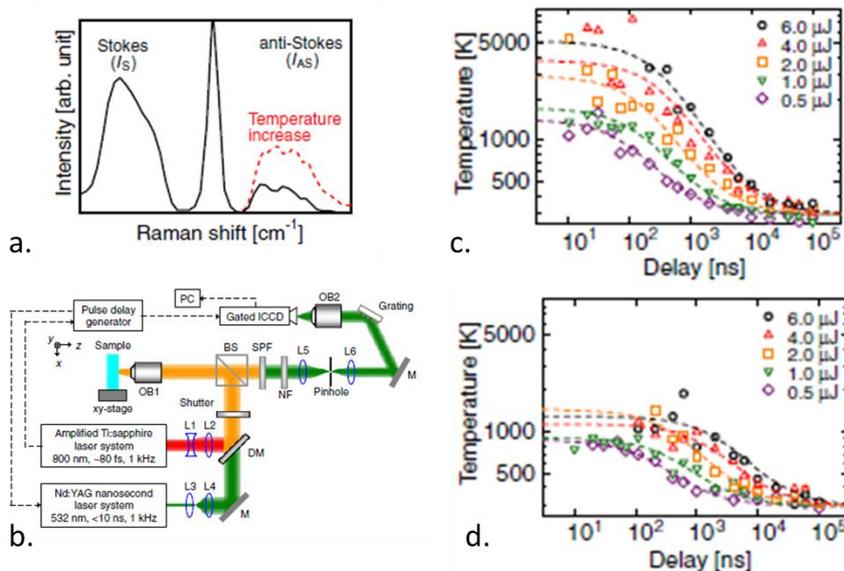


Figure 24: Mesure de la température à l'aide du rapport Stokes-antiStokes obtenu par micro-Raman L'origine de la différence du maximum T n'est pas claire. On peut juste noter que la T_m du verre schott B33 (81% SiO_2 , 13% B_2O_3 , 4% $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, 2% Al_2O_3) est de 1100 K alors que la T_m du SiO_2 est de 2000 K . (Tomoki Yoshino et al.)

1.4.2 Estimation de la température par les calculs

Nous exposons ici quelques travaux de calcul analytique faits pour des lasers continus puis impulsionnels suivant certaines géométries.

1.4.2.1 Lasers continu (CW)

Dans le cas de coefficients physico-chimiques constants, la manière de résoudre l'équation de Fourier dépend de la forme de la source.

(Lax) résout le problème avec une géométrie de la source de type cylindrique, et de distribution d'intensité de forme gaussienne mais avec une dépendance exponentielle avec z traduisant le processus d'absorption (loi de Beer Lambert).

Le terme source $\frac{1}{\rho C_p} \frac{\delta \rho Q}{\delta t}$ est proportionnel à $\alpha \cdot \exp(-\alpha z) I_0 \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w^2}\right)$. A l'état stationnaire, l'augmentation de la température s'écrit :

$$T(r, z, \alpha, w) = T_{max} \cdot N(r, z, \alpha, w) \quad (1-34)$$

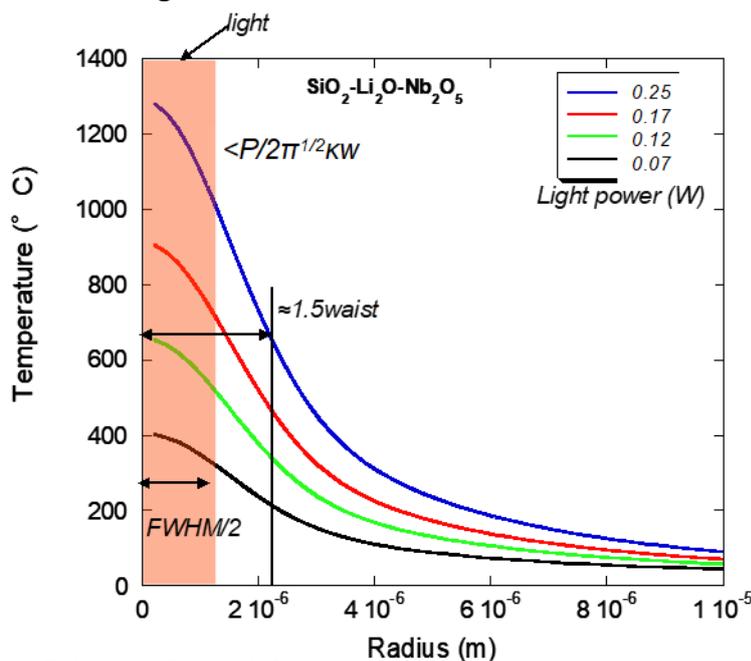
Où $T_{max} = \frac{P}{2\sqrt{\pi}kw}$ et N est le facteur de réduction, k est la conductivité thermique, P est la puissance du faisceau lumineux et w le rayon du faisceau à 1/e.

$$N(r, z, \alpha, w) = \alpha w \int_0^\infty J_0\left(\frac{2ur}{w}\right) \exp(-u^2) \left[\frac{\left(\frac{\alpha w}{2}\right) \exp\left(-\frac{2uz}{w}\right) - u \cdot \exp(-\alpha z)}{\left(\frac{\alpha w}{2}\right)^2 - u^2} \right] du \quad (1-35)$$

Où $J_0(x)$ est la première fonction de Bessel du premier type.

Pour une faible absorption, $N(0,0, \alpha, w)$ tend vers $\frac{\alpha w}{\sqrt{\pi}} \left(\ln\left(\frac{2}{\alpha w}\right) - \frac{E_\gamma}{2} \right)$ avec E_γ la constante d'Euler (=0.577). Pour une forte absorption, $N(0,0, \alpha, w)$ tend vers $1 - \frac{2}{\alpha w \sqrt{\pi}}$.

Lax montre que la largeur de cette courbe ne dépend pas de la diffusivité mais de la largeur du faisceau et légèrement de l'absorption. C'est environ 1,3 à 1,5 fois la taille du faisceau (Figure 25).



Fichier: simulation-thermique-cristallisation

Figure 25: profil spatial de la température à la surface du verre (Lax)

Lorsque le faisceau est balayé, (Sanders) complète la relation ci-dessus :

$$T(x, y, z, t) = \frac{P}{2\sqrt{\pi}\kappa w} \theta\left(\frac{x}{w}, \frac{y}{w}, \alpha z, \frac{4Dt}{w^2}, \frac{vw}{4D}, \frac{\alpha w}{2}\right) \quad (1-36)$$

Avec

$$\theta(\chi, \xi, \zeta, \tau, \nu, \gamma) = \frac{\gamma}{2\sqrt{\pi}} \int_{\tau_0}^{\tau+\tau_1} \left[\frac{\exp(\gamma^2 \tau')}{\tau' + 1} \right] \exp\left\{ -\frac{[\chi - \nu(\tau - \tau')]^2 + \xi^2}{\tau' + 1} \right\} * \\ \left[\exp(\zeta) \operatorname{erfc}\left(\gamma\sqrt{\tau'} + \frac{\zeta}{2\gamma\sqrt{\tau'}}\right) + \exp(-\zeta) \operatorname{erfc}\left(\gamma\sqrt{\tau'} - \frac{\zeta}{2\gamma\sqrt{\tau'}}\right) \right] d\tau' \quad (1-37)$$

Où $\tau_0 = 0$ for $-\tau_1 < \tau < \tau_2$
 $\tau_0 = \tau - \tau_2$ for $\tau > \tau_2$

Avec $\operatorname{Erfc}(U) = (2/\sqrt{\pi}) \int_U^\infty \exp(-u^2) du$, les paramètres non dimensionnels s'obtiennent de la façon suivante : $\xi = x/r$, $\zeta = z/r$, $\tau = \sqrt{4\chi t}/r$, et ici χ est la diffusivité thermique.

$\frac{vw}{4D}$ est le rapport entre la vitesse de balayage et le taux de diffusion de la chaleur et $\frac{\alpha w}{2}$ est la moitié d'un rapport d'aspect (largeur sur longueur) du dépôt d'énergie.

Mentionnons que (Lax) donne aussi l'expression générale pour une source thermique statique non gaussienne.

Un cas particulier intéressant pour nous est le dépôt homogène de puissance dans un volume rectangulaire utilisé par (Miyamoto, Horn, and Gottmann). Nous ne décrivons pas cette équation ici mais plus loin après le cas général, dans la section 2.2.5

1.4.2.2 Laser impulsif

➤ Source de géométrie ellipsoïdique

L'hypothèse d'un dépôt d'énergie homogène dans un petit volume fini est faite. Ainsi, des solutions sont analytiquement possibles. D'autre part, on suppose une forme gaussienne de la distribution de dépôt d'énergie ainsi que le long de la profondeur. La géométrie est cylindrique. Le dépôt est instantané, sans balayage (mode statique) et avant le processus de diffusion.

Nous avons $D_{th} \Delta T = 0$ et donc l'équation différentielle est la suivante avec l'hypothèse de paramètres physico-chimiques constants :

$$\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} = \frac{1}{\rho C_p} \frac{\delta \rho_Q}{\delta t} \quad (1-38)$$

Et,

Chapitre 1 : Etat de l'art

$$\frac{\delta\rho_Q}{\delta t} = \rho_Q^0 \delta(t) \exp\left(-\frac{x^2}{b_x^2}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{b_y^2}\right) \exp\left(-\frac{z^2}{b_z^2}\right) \quad (1-39)$$

Ainsi, nous pouvons calculer la distribution T à $t = 0$, simplement en résolvant l'équation de Fourier sans Laplacien et $T_0(r, z) = T_a + \frac{1}{\rho C_p} \int_{pulse} \frac{\delta\rho_Q}{\delta t} dt$

Ensuite, après l'impulsion, on résout l'équation homogène (sans second membre). Les solutions générales dans le cas d'une seule dimension sont de la forme suivante :

$$T(x, t) = a \frac{b}{\sqrt{\pi(b^2 + 4D_{th}t)}} \exp\left(-\frac{x^2}{b^2 + 4D_{th}t}\right) + c \quad (1-40)$$

Avec $D_{th} = k/\rho C_p$ la diffusivité thermique en $m^2.s^{-1}$

Si la symétrie de la fonction du dépôt d'énergie est à 2 ou 3 dimensions, alors on obtient tout aussi aisément les solutions suivantes :

$$T(x, y, z, t) = a \frac{b_x}{\sqrt{\pi(b_x^2 + 4D_{th}t)}} * \exp\left(-\frac{x^2}{b_x^2 + 4D_{th}t}\right) \frac{b_y}{\sqrt{\pi(b_y^2 + 4D_{th}t)}} * \exp\left(-\frac{y^2}{b_y^2 + 4D_{th}t}\right) \frac{b_z}{\sqrt{\pi(b_z^2 + 4D_{th}t)}} * \exp\left(-\frac{z^2}{b_z^2 + 4D_{th}t}\right) + c \quad (1-41)$$

Pour 3 variables d'espace dont 2 jouent le même rôle (symétrie cylindrique), on a les formes de solution suivante :

$$T(r, z, t) = a \frac{b_r^2}{\pi(b_r^2 + 4D_{th}t)} \frac{b_z}{\sqrt{\pi(b_z^2 + 4D_{th}t)}} * \exp\left(-\frac{r^2}{b_r^2 + 4D_{th}t}\right) \exp\left(-\frac{z^2}{b_z^2 + 4D_{th}t}\right) + c \quad (1-42)$$

Ces solutions sont alors particularisées par une condition aux limites initiales (fonctions spatiales à $t=0$).

Si on imagine que le dépôt d'énergie s'effectue en un temps très court, ou que l'on est intéressé par l'évolution de la température seulement après le dépôt, alors la condition initiale peut être obtenue en considérant qu'il n'y a pas de diffusion sur ce temps très court et on considère la solution à $t=0$ comme correspondante à celle juste après

Chapitre 1 : Etat de l'art

l'impulsion et avant le début de la diffusion. De plus, si la forme du dépôt d'énergie est gaussienne, alors la forme de la solution générale à $t=0$ est :

$$T_0(r, z) = d + \frac{a}{\pi^{\frac{3}{2}}} \exp\left(\frac{-z^2}{b_z^2}\right) \exp\left(\frac{-r^2}{b_r^2}\right) \quad (1-43)$$

qui est assez similaire à l'expression de la condition initiale :

$$T_0(r, z) = T_a + \frac{1}{\rho C_p} \exp\left(\frac{-z^2}{\omega_z^2}\right) \exp\left(\frac{-r^2}{\omega_r^2}\right) \quad (1-44)$$

Avec ω_r et ω_z qui sont les largeurs de la fonction du dépôt d'énergie suivant r et z à $1/e$. ρ_Q^0 est la quantité de densité d'énergie absorbée en J/m^3 . En particulier, si on intègre l'équation ci-dessus sur le volume absorbant, on obtient la fraction d'énergie absorbée de l'impulsion. On peut en déduire :

$$a = \frac{\rho_Q^0}{\rho C_p} \pi^{3/2}, \quad b_r = w_r, \quad b_z = w_z, \quad d = T_a.$$

On appelle la constante a , T_{00} . Après cette étape, ρ_Q^0 diffuse, la solution évolue à partir de $T_0(r, z)$ suivant l'équation sans second membre.

Ce qui donne :

$$T(r, z, t) = T_{00} \frac{w_r^2}{w_r^2 + 4D_{th}t} \frac{w_z}{\sqrt{w_z^2 + 4D_{th}t}} \exp\left[-\left(\frac{r^2}{w_r^2 + 4D_{th}t} + \frac{z^2}{w_z^2 + 4D_{th}t}\right)\right] + T_a \quad (1-45)$$

ρ_Q^0 est liée à l'énergie de l'impulsion par intégration spatiale et temporelle, on obtient $\rho_Q^0 = \frac{A.E_p}{\pi^{1/3} w_r^2 w_z}$ où A est la fraction absorbée de l'impulsion, E_p est l'énergie de l'impulsion.

Ainsi

$$T_{00} = \frac{A.E_p}{\pi^{3/2} \rho C_p w_r^2 w_z} \quad (1-46)$$

La largeur du rayon à mi-hauteur est $w\sqrt{\ln(2)}$ à $t=0$ et s'élargit comme $\sqrt{(w^2 + 4D_{th}t)\ln(2)}$. L'extension spatiale est donc ici définie par la diffusivité thermique.

N.B. : le rayon en $1/e$ est w en $t=0$ et devient $\sqrt{(w^2 + 4Dt)}$ pour $t < 0$.

➤ Source sphérique

Chapitre 1 : Etat de l'art

Lorsque l'on suppose une forme gaussienne sphérique du dépôt d'énergie avec des paramètres physico-chimiques indépendants de la température, on peut utiliser l'équation de Fourier à une seule variable en symétrie sphérique :

$$T(r, t) = a \frac{b^3}{[\pi(b^2 + 4D_{th}t)]^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{b^2 + 4D_{th}t}\right) + c \quad (1-47)$$

La résolution est la même que précédemment : les a, b et c sont fixés avec T(r,0).

Ceci est fait par exemple par (Zhang et al.)

➤ Irradiation multi-impulsionnelle

Dans le cas où le traitement se fait par une série d'impulsions en géométrie cylindrique (Shimizu, Sakakura, Ohnishi, Yamaji, et al.), on obtient facilement l'évolution de la distribution compte tenu de la linéarité de l'équation différentielle et faisant la somme de la solution pour une impulsion nécessairement décalée dans le temps:

$$T(r, z, t) = T_{00} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{w_r^2}{w_r^2 + 4D_{th}(t - n\Delta t)} \frac{w_z}{\sqrt{w_z^2 + 4D_{th}(t - n\Delta t)}} \exp\left[-\frac{r^2}{w_r^2 + 4D_{th}(t - n\Delta t)} + \frac{z^2}{w_z^2 + 4D_{th}(t - n\Delta t)}\right] + T_a \quad (1-48)$$

➤ Source avec une forme spatiale et temporelle arbitraire

Dans le cas particulier d'un dépôt d'énergie avec des variations spatiales et temporelles, on peut obtenir la solution en considérant le volume irradié comme une somme de sources ponctuelles.

La solution pour une source ponctuelle est obtenue en faisant tendre vers zéro, la taille des fonctions gaussiennes et temporelles dans l'équation plus haut. L'incrément en x, y, z, et t pour une source ponctuelle en x', y', z', et t' (t' < t i.e. principe de causalité) est alors le suivant :

$$\delta T(x, y, z, t(t > t')) = \frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\ln(2)}}\right)^3 \frac{\delta^2 Q}{\delta v \delta t'}(x', y', z', t') \frac{dt' dx' dy' dz'}{(4D_{th}(t - t'))^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}{4D_{th}(t - t')}\right) + T_a \quad (1-49)$$

Avec δv le volume infiniment petit autour de x', y', z'.

On reconnaît la fonction de green sans terme convectif [Haba, 1991 #4879].

De ce fait, la solution dans le cas d'un dépôt d'énergie de forme générale est par conséquent obtenue, grâce à la linéarité de l'équation différentielle, par intégration sur l'espace irradié et les temps précédents :

$$T(x, y, z, t) = T_a + \frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln(2)}} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{dt'}{(4D_{th}(t-t'))^{\frac{3}{2}}} * \iiint_{\text{espace}} \frac{\delta^2 Q}{\delta v \delta t'}(x', y', z', t') * \exp\left(-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4D_{th}(t-t')}\right) dx' dy' dz' \quad (1-50)$$

Suite à cela, (Haba, Hussey, and Gupta) donne l'expression qui prend en compte le terme convectif $v\rho C_p \partial T / \partial x$ dans l'équation de Fourier dans le cadre du balayage gaussien pulsé absorbé (v est la vitesse de balayage du faisceau) (formule valable après extinction d'impulsions, pas pendant celles-ci) :

$$T\left(\frac{x}{w}, \frac{y}{w}, \frac{z}{w}, \frac{tD}{w^2}\right) = \sum_{n=0}^{N-1} \int_{\tau - \tau_1 - n\tau_2}^{\tau} F\left(\frac{x}{w}, \frac{y}{w}, \frac{z}{w}, \frac{tD}{w^2} - \left(\frac{tD}{w^2}\right)'\right) d\left(\frac{tD}{w^2}\right)' \quad (1-51)$$

$N-1 = \text{partie entière}\left(\frac{\tau}{\tau_2}\right)$

Avec $\tau = \frac{tD}{w^2}$, τ_1 est la durée d'impulsion sans dimension, τ_2 est la période d'impulsion sans dimension

Avec

$$F(X, Y, Z, \tau) = \frac{P}{8\pi\kappa} \exp(\lambda^2 \tau) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{1+X-\mu\tau}{2\sqrt{\tau}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{1-X+\mu\tau}{2\sqrt{\tau}}\right) \right] * \left[\operatorname{erf}\left(\frac{1+Y}{2\sqrt{\tau}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{1-Y}{2\sqrt{\tau}}\right) \right] \left[\exp(\lambda Z) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{Z+2\lambda\tau}{2\sqrt{\tau}}\right) + \exp(-\lambda Z) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{-Z+2\lambda\tau}{2\sqrt{\tau}}\right) \right] \quad (1-52)$$

Et $\lambda = w\alpha$ (rapport d'aspect du volume absorbant), $\mu = vw/D$ (rapport de la vitesse de balayage et du taux de diffusion de la chaleur).

➤ **Cas particulier : Source rectangulaire et dépôt d'énergie homogène**

(Beresna Martynas et al.) et (Miyamoto, Horn, and Gottmann ; Miyamoto et al.) ont étudié le cas du volume parallélépipédique avec un dépôt homogène et des propriétés physico-chimiques indépendantes de la température. L'équation suivante est obtenu :

$$Q(x, y, z, t) = \begin{cases} \text{for } -a < x, y < a, -h < z < h: Q_0 \\ \sum_{n=0}^{N-1} \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\tau_p \sqrt{\pi}} \exp\left(-4 \cdot \ln(2) \left(\frac{t - \frac{n}{f}}{\tau_p}\right)^2\right) \\ \text{pour } |x \text{ ou } y| > a, |z| > h : 0 \end{cases} \quad (1-53)$$

$N-1 = \text{partie entière}(t.f)$

τ_p est la durée d'impulsion

Si en plus la source se déplace selon x , on obtient la solution suivante (Haba, Hussey, and Gupta) :

$$T(x, y, z, t) = \frac{A \rho_Q^0}{64 C_p \rho} \sum_{i=0}^{\infty} \left(\operatorname{Erfc} \frac{\xi + \frac{iv\Xi^2}{2} - \delta}{\tau + \sqrt{\frac{i\Xi^2}{\tau^2} + 1}} - \operatorname{Erfc} \frac{\xi + \frac{iv\Xi^2}{2} + \delta}{\tau + \sqrt{\frac{i\Xi^2}{\tau^2} + 1}} \right) \\ * \left(\operatorname{Erfc} \frac{\psi - \delta}{\tau + \sqrt{\frac{i\Xi^2}{\tau^2} + 1}} - \operatorname{Erfc} \frac{\psi + \delta}{\tau + \sqrt{\frac{i\Xi^2}{\tau^2} + 1}} \right) * \left(\operatorname{Erfc} \frac{\zeta - \eta}{\tau + \sqrt{\frac{i\Xi^2}{\tau^2} + 1}} - \operatorname{Erfc} \frac{\zeta + \eta}{\tau + \sqrt{\frac{i\Xi^2}{\tau^2} + 1}} \right) \quad (1-54)$$

Avec $\operatorname{Erfc}(U) = (2/\sqrt{\pi}) \int_U^{\infty} \exp(-u^2) du$, A est la fraction absorbée de l'impulsion laser, Q est l'énergie de l'impulsion, $2a$ le diamètre du foyer, $2h$ est la hauteur de la zone chauffée le long de l'axe z , C_p est la capacité thermique, ρ la masse volumique, et les paramètres non dimensionnels s'obtiennent de la façon suivante : $r^3 = a^2 h$, $\xi = x/r$, $\psi = y/r$, $\zeta = z/r$, $\delta = a/r = 1/\sqrt[3]{n}$, $\eta = h/r = n^{2/3}$, $\tau = \sqrt{4\chi t}/r$, $\Xi = \sqrt{4\chi T}/r$ et $v = vr/(2\chi)$ ici χ est la diffusivité thermique et n est le rapport h/a et i le nombre d'impulsions.

➤ **Source rectangulaire, CW, dépôt homogène et balayage**

C'est un cas particulier pour lequel l'intégration en temps est réalisée sur l'expression générale donnée ci-dessus. (Miyamoto, Horn, and Gottmann) proposent ce qui suit:

$$T(\xi, \psi, \zeta) = \frac{A.P}{128Kr} \int_0^{\infty} \left\{ \operatorname{Erfc} \left(\frac{\xi - \delta}{\tau} + \frac{v\tau}{2} \right) - \operatorname{Erfc} \left(\frac{\xi + \delta}{\tau} + \frac{v\tau}{2} \right) \right\} \\ \left(\operatorname{Erfc} \frac{\psi - \delta}{\tau} - \operatorname{Erfc} \frac{\psi + \delta}{\tau} \right) \left(\operatorname{Erfc} \frac{\zeta - \eta}{\tau} - \operatorname{Erfc} \frac{\zeta + \eta}{\tau} \right) \tau d\tau \quad (1-55)$$

Le profil de température peut apparaître comme sur la Figure 26 pour un régime pulsé et CW pour un des paramètres cités (Miyamoto, Horn, and Gottmann).

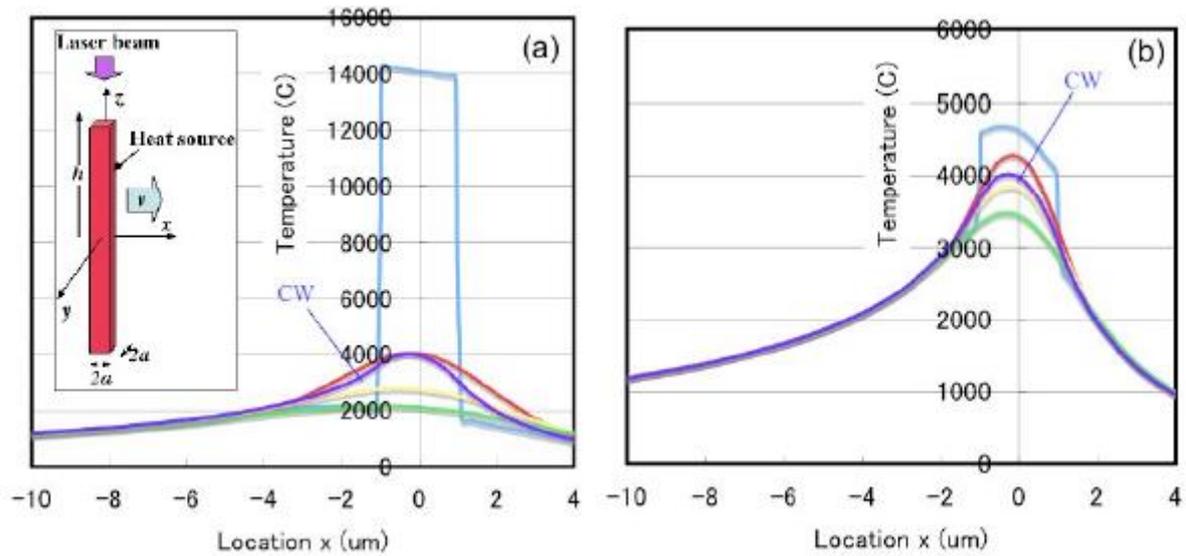


Figure 26: Répartition transitoire de la température le long de l'axe des x ($y = z = 0$) à différents instants t après la dernière impulsion d'irradiation ($v = 100$ mm/s, puissance moyenne = 200 mW, $a = 1$ μ m, $h = 10$ μ m). Bleu clair : $t=0$ s, rouge : $t=0,3/f$, jaune : $t=0,6/f$ et vert : $t=0,999/f$. où (a) $f=100$ kHz- 2μ , (b) $f=1$ MHz-0 (Miyamoto, Horn, and Gottmann).

Nous voyons que lorsque le taux de répétition de l'impulsion est suffisamment élevé, la distribution de température tend vers la distribution de température d'un laser CW. Ceci est confirmé par d'autres auteurs comme (Zimmermann, Richter, Doring, et al.). On peut aussi noter que la distribution est dissymétrique selon x car le laser se déplace dans cette direction à une vitesse comparable à la vitesse de diffusion.

➤ **Et si les paramètres physico-chimiques dépendent de la Température ?**

La variation de la densité avec la température est généralement assez faible dans les verres à haute température. Il n'est donc pas nécessaire de l'inclure (Shibata, Suzuki, and Ohta).

Il existe également des rapports expérimentaux indiquant que le changement de D_{th} est faible de 300 K à 1650 K dans les verres sodocalciques (Mehling et al. ; Shibata et al.) Ce n'est pas le cas pour la capacité calorifique mais dans ce cas, aucun calcul analytique simple ne peut être réalisé et une méthode numérique comme les méthodes d'éléments finis ou les méthodes de différences finies doivent être utilisées.

1.5 CONCLUSION

Cette étude bibliographique se porte sur l'étude de traitement par laser, en particulier impulsionnel, et les modifications/ transformations qu'il peut induire.

Nous avons étudié les différents avantages propre au laser par rapport aux autres sources de chaleur. Après quoi, nous avons défini quelques modifications et transformations possibles induites par laser selon l'énergie d'impulsion. Les systèmes étudiés dans la littérature sont majoritairement des couches épaisses irradiées par laser multi-impulsionnel ou continu. Peu d'articles étudient les modifications induites sur une couche déposée sur un substrat. Pour étudier ces modifications, nous nous sommes intéressés aux calculs de température, et nous avons décrit, dans une liste non exhaustive, différentes solutions analytiques de température selon la géométrie de la source laser. L'équation de Fourier ne peut cependant être résolue pour toutes les géométries de source et systèmes. Ainsi, les scientifiques utilisent le calcul numérique par éléments finis lequel résout cette équation.

Nous nous sommes donc intéressés aux effets induits par un traitement thermique mono-impulsionnel dans un système composé d'une couche sur un substrat. Notre objectif était donc d'étudier expérimentalement toutes les modifications/transformation dans la couche mais aussi dans le substrat. Parallèlement à cela, nous avons pour but de développer un modèle numérique permettant de calculer la distribution de température évaluée par éléments finis dans des systèmes d'une couche mince sur substrat et qui permettrait donc de prédire les transformations/modifications du matériau à partir de la thermodynamique et de la cinétique.

2 CHAPITRE 2 : TRANSFERT DE CHALEUR ET OUTILS DE MODELISATION

L'objectif de cette thèse est de pouvoir prédire les transformations induites par un traitement laser UV ns sur un matériau composé d'une couche mince semi-transparente sur un substrat de verre. Dans le cadre de cette étude, nous ferons l'hypothèse que toutes les transformations sont déterminées par le traitement thermique produit par l'absorption de l'impulsion laser et la propagation de la chaleur qui en découle. Nous supposons donc que (i) il n'y a pas d'effets non-thermiques dans les matériaux tels qu'une transition de phase ou de structure (ii) toute transformation des matériaux est donc régie uniquement par la température, régie elle-même par l'énergie et le temps. Dans un premier temps, et afin de pouvoir reproduire les transformations observées expérimentalement, il nous faut connaître le champ de température de manière précise, soit résolu dans le temps et dans l'espace. Ainsi la connaissance de la distribution de température résolue en temps et dans l'espace nous permet de prédire les

transformations dans un matériau.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation du problème physique du dépôt, du transfert de chaleur et à l'équation différentielle associée qui décrit les différents phénomènes liés au transfert de chaleur pris en compte. La section 2.2 sera consacrée à l'outil de modélisation et décrit dans les détails le modèle numérique résolu par éléments finis qui a été développé pour cette thèse en utilisant le logiciel COMSOL. La fin du chapitre sera dédiée à une vérification du modèle avant son utilisation usant des systèmes étudiés dans notre recherche. Pour cela, ce modèle sera adapté à une géométrie simplifiée, dont la solution analytique est connue. Il sera ainsi également comparé à des cas de calculs numériques publiés.

2.1 TRANSFERT DE CHALEUR : PROCESSUS PHYSIQUES ET EQUATION DE LA PROPAGATION DE CHALEUR

Dans un premier temps, nous avons défini les différents mécanismes thermiques de transfert de chaleur qui existent. Par la suite, nous avons quantifié ces mécanismes dans le cas de notre traitement laser. Ceci nous a permis de savoir quels sont les mécanismes qui peuvent être négligés, rendant ainsi l'étude du problème possible. Nous avons donc pu établir l'équation du dépôt d'énergie à partir de notre source de chaleur nous donnant ainsi à calculer numériquement la distribution en température résolue en temps et dans l'espace.

2.1.1 Mécanismes thermiques de transfert de chaleur

Les transferts thermiques sont des mécanismes de transfert d'énergie liés à une différence de température dans la matière. Dans un matériau solide, la chaleur peut être dissipée via trois types de transferts thermiques : (i) la conduction due à la diffusion progressive de l'agitation thermique dans la matière, (ii) le rayonnement thermique qui correspond à une perte d'énergie par émission de photons et (iii) la convection qui est le transfert thermique accompagnant les déplacements macroscopiques de matière (Wikipédia).

Pour simplifier notre approche, dans un premier temps, nous adopterons l'hypothèse de ne pas prendre en compte les mécanismes non thermiques de transfert d'énergie tels que le changement de structure/phase du matériau. Par la suite dans le chapitre 4, nous discuterons de mécanismes non thermiques.

Pour étudier analytiquement un problème thermique, il n'est pas possible de prendre

en compte simultanément plusieurs modes de transferts thermiques. La forme de l'impulsion laser va aussi compliquer les solutions analytiques même si on prend en compte un seul mode de transfert thermique (par exemple dans le cas de laser Q-switch ou la forme de l'impulsion est particulière). Dans tous ces cas difficiles, il est possible d'utiliser une approche numérique. Pour ce faire, il est intéressant d'estimer en amont l'importance des différents transferts thermiques permettant de ne prendre en compte que le ou les transferts thermiques qui régissent significativement l'évolution de la température.

2.1.1.1 Paramètres clés

Dans la résolution de notre problématique, un certain nombre de paramètres vont intervenir, nous permettant de quantifier la propagation de la chaleur et les possibles transformations du matériau induites par le traitement laser. Cette sous partie a pour objectif de définir les paramètres matériaux, ainsi que les temps et les longueurs caractéristiques intervenant lors d'une diffusion de la chaleur et qui seront utilisés dans la suite de ce chapitre. Nous ferons l'hypothèse que nos matériaux sont homogènes et isotropes, c'est à dire que les propriétés physico-chimiques, pour chaque matériau, sont identiques dans tous les axes du volume.

- Paramètres matériaux :
 - $k(T)$: conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). La conductivité thermique k décrit le mouvement de chaleur (énergie) entre deux points de températures différentes. Elle correspond aux mouvements de particules : dans le cas de matériaux non métaux, il s'agit de la vibrations des ions. La conductivité thermique $\overline{k(T)}$ est en général un tenseur d'ordre 2 qui relie le gradient de température au flux de chaleur par conduction. Pour un matériau isotrope, la conductivité thermique se réduit à un scalaire. Plus k est élevé, plus le matériau conduit la chaleur, plus k est faible et plus le matériau se rapprochera d'un isolant thermique.
 - ρ : masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
 - C_p : capacité thermique ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$). Elle permet de quantifier la chaleur qui peut être absorbée/ stockée ou restituée d'un matériau, lorsque sa température varie.
 - D_{th} : coefficient de diffusion thermique ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$). Ce coefficient caractérise la capacité du matériau à transférer la chaleur. On peut aussi la définir comme étant la vitesse à laquelle la chaleur pénètre et s'atténue dans un milieu. Il est défini par :

$$D_{\text{th}} = \frac{k}{\rho C_p} \quad (2-1)$$

Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

- ε : émissivité. Il s'agit du rapport d'énergie émise par la surface et de l'énergie émise par un corps noir porté à la même température. Ce coefficient est sans dimension, et varie de 0 à 1 ($\varepsilon = 1$ pour un corps noir).
- n : indice de réfraction complexe
- α : coefficient d'absorption (m^{-1}) défini par l'équation ci-dessous faisant intervenir la partie imaginaire de l'indice de réfraction, appelé aussi coefficient d'extinction :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \text{Im}(n) \quad (2-2)$$

Il peut aussi être déterminé par l'absorptivité du matériau (voir chapitre 3)

- Températures de transformation (en kelvin) :
 - T_m : température de fusion
 - $T_{\text{évap}}$: température d'évaporation
 - T_g : température de transition vitreuse qui caractérise la zone de transition vitreuse définie par le passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux.
 - T_c : température de cristallisation

- Longueurs et temps caractéristiques :
 - l : longueur d'absorption (m) décrite par :

$$l = \frac{1}{\alpha} \quad (2-3)$$

Cette longueur caractéristique doit être comparée à l'épaisseur de couche du matériau. En effet, c'est la plus petite de ces deux quantités qui limitera le phénomène d'absorption. Pour rappel, les industries portent leur intérêt sur des empilements de couches minces, dont l'épaisseur d'une couche peut être de l'ordre de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, voir quelques microns (pour des dépôts par voie liquide).

- τ_{rel} : temps de relaxation structurale d'un matériau (s) :

$$\tau_{\text{rel}} = 10^{-10.5} \eta \quad (2-4)$$

Avec η la viscosité dynamique qui dépend de la température. Cette viscosité permet de caractériser la résistance du matériau, qui commence à fondre et devient donc fluide, à l'écoulement laminaire.

- τ_{diff} : temps classique de diffusion thermique :

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{e^2}{4D_{\text{th}}} = \frac{e^2 \rho C_p}{4k} \quad (2-5)$$

Avec e la longueur caractéristique (la plus petite du volume).

Tous ces paramètres ont potentiellement une dépendance avec la température. Dans un premier temps, nous ne prenons pas en compte cette dépendance pour simplifier les calculs, et les manipulations expérimentales. En effet, pour avoir tous ces paramètres physico-chimiques en fonction de la température pour les matériaux étudiés, une instrumentation spécifique est nécessaire. Il est cependant possible de trouver certaines données dans la littérature. (Torres and Rurali ; Mehmetoglu).

2.1.1.2 Conduction

Comme dit plus haut, la conduction est un mode de transfert de chaleur sans déplacement macroscopique de matière. Selon la phase du matériau (gaz, liquide ou solide), la chaleur est portée et transportée par les molécules, par la vibration des atomes ou des électrons libres. Dans le cas de solides cristallins non métalliques. Ce sont les phonons qui sont porteurs de la chaleur. Un phonon est défini comme une quasi-particule oscillante dans le réseau cristallin. L'augmentation de la température d'un solide provoque l'excitation des phonons qui induit la vibration importante des atomes. En revanche, la conductivité thermique des métaux est régie par le mouvement des électrons libres. Lorsque ce sont ces derniers qui portent la chaleur, on qualifie le solide de bon conducteur thermique. La conductivité thermique peut varier entre un bulk et une couche. Cette différence a pour origine l'épaisseur de couche et/ou le mode d'élaboration de ces échantillons. En effet, la conductivité thermique des couches minces est moins importante que dans des couches d'épaisseur plus importante (Blumenschein et al.). On note que la densité des couches joue aussi un rôle important dans la conductivité. Pour les couches minces, le mode de dépôt peut avoir un rôle dans les propriétés physico-chimiques et créer un effet d'anisotropie.

Au niveau macroscopique, le flux de chaleur par conduction \vec{J} suit la loi de Fourier décrite dans l'équation (2-6) :

$$\vec{J} = -k(T) \vec{\nabla} T \quad (2-6)$$

Avec k la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et $\vec{\nabla} T$ le gradient de température (K.m^{-1}).

Pour pouvoir calculer la distribution de température, il nous faut calculer la densité de chaleur ρ_Q (J.m^{-3}) dans un élément de volume à introduire dans le calcul par éléments finis. Elle est définie comme (Cao):

$$\rho_Q = \int_{T_a}^T \rho(T) C_p(T) dT + \rho_{Qa} \quad (2-7)$$

Où T_a est une température de référence (souvent la température ambiante), ρ est la

Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

masse volumique (kg.m^{-3}), C_p la capacité thermique ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$) et ρ_{Qa} la densité de chaleur correspondant à l'énergie cumulée par rapport à la température de référence, plutôt qu'une densité de chaleur absolue.

La densité de puissance thermique est définie en prenant en compte la densité de chaleur et la conduction, l'équation ci-dessous est obtenue :

$$\text{div } \vec{j} + \frac{\partial \rho_Q}{\partial t} = \frac{\delta \rho_s}{\delta t} \quad (2-8)$$

Avec un terme $\frac{\delta \rho_s}{\delta t}$ représentant la densité de puissance thermique correspondant à d'éventuelles sources de chaleur, (par application de la loi de conservation de l'énergie). Nous verrons dans la section suivante comment transformer l'énergie du faisceau laser en source de chaleur.

En reprenant l'équation (2-7), on peut apprécier l'évolution de la densité de chaleur de l'élément de volume dans le temps :

$$\frac{\partial \rho_Q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_{T_a}^T \rho(T) C_p(T) dT + \rho_{Qa} \right] + \frac{\partial \rho_Q}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} \quad (2-9)$$

Le terme $\frac{\partial \rho_Q}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t}$ est nécessaire lorsque l'on étudie le balayage d'un laser. Le cas que nous étudions est statique, ce terme est donc négligé.

$$\frac{\partial \rho_Q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \{f[T(t)]\} \quad (2-10)$$

Avec $f[T(t)] = \int_{T_a}^T \rho(T) C_p(T) dT + \rho_{Qa}$

$$\frac{\partial \rho_Q}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2-11)$$

$$\frac{\partial \rho_Q}{\partial t} = \rho(T) C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2-12)$$

Reprenons maintenant l'équation (2-6), pour pouvoir développer les deux termes de cette équation définissant le terme de source de chaleur, que l'on utilisera par la suite pour définir la source décrite par le faisceau laser.

$$\text{div } \vec{j} = \text{div} (-\bar{k} \vec{\nabla} T) \quad (2-13)$$

On suppose que la conductivité thermique est un scalaire, l'équation (0-8) devient donc :

$$\text{div } \vec{j} = -k\Delta T - \vec{\nabla} k \vec{\nabla} T \quad (2-14)$$

Pour simplifier ces équations, on a fait l'hypothèse que la conductivité thermique k est uniforme et indépendante de la température.

En utilisant les équations (0-3) et (0-7) dans (0-9), on obtient :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{k}{\rho(T)C_p(T)} \Delta T = \frac{1}{\rho(T)C_p(T)} \frac{\delta \rho_s}{\delta t} \quad (2-15)$$

Avec $\frac{\delta \rho_s}{\delta t}$ le terme représentant la chaleur déposée par le laser par unité de volume et de temps.

2.1.1.3 Rayonnement

Le rayonnement thermique traduit l'évacuation de l'énergie thermique d'un matériau par rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement provient d'un rejet d'énergie sous forme de paquets énergétiques transportés par les photons. Tout matériau caractérisé par une température au-dessus du zéro absolu émet un rayonnement thermique. Ce rayonnement n'est pas monochromatique, et peut être modélisé à partir du rayonnement d'un corps noir. Un corps noir est défini comme étant un objet qui absorbe tout rayonnement incident et qui réémet de l'énergie à toutes les longueurs d'ondes selon sa température. Les courbes de rayonnement du corps noir sont bien connues. Un paramètre de rayonnement, appelé émissivité, permet de caractériser le rayonnement émis par un objet par rapport au rayonnement du corps noir. Plus la température sera importante, plus le rayonnement sera important.

Lorsqu'il s'agit de matériaux fortement absorbants (épaisseur optique inférieure à une des dimensions de l'échantillon sur toute la plage spectrale d'émission), la physique du transfert de chaleur peut être reconduite à une émissivité de surface. En effet, on peut considérer que le rayonnement émis par un élément de volume est immédiatement réabsorbé par un élément proche. Dans ce cas, la propagation dans le volume est prise en compte par l'unique conduction. Pour évaluer la perte d'énergie par rayonnement il suffit de prendre en compte l'équation de Stefan-Boltzmann appliqué à l'extrême surface de notre système, soit entre l'air et le matériau.

Le flux radiatif est défini par l'équation de Stefan-Boltzmann suivante :

$$\Phi_{\text{radiatif}} = \varepsilon \sigma T^4$$

Avec ε l'émissivité et σ la constante de Stefan-Boltzmann valant $1,38064852 \times 10^{-23}$

$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$

Ce rayonnement local de chaque point participe en quelque sorte à la conductivité thermique. Pour les matériaux opaques, seul ce type de rayonnement intervient. En effet, en considérant le flux de chaleur dans un solide, si un point émet un flux dans une direction, le point voisin émet un flux en sens inverse. C'est valable aussi bien pour la conduction que pour le rayonnement. C'est ce qui conduit effectivement à la loi de Fourier. C'est seulement le gradient de flux de chaleur qui conduit à un flux net non nul dans un sens ou dans un autre. La non-linéarité avec la température de la loi de Stefan-Boltzmann apparaît comme une dépendance en température du coefficient de conductivité thermique.

Lorsqu'il s'agit d'un matériau semi-transparent (faiblement absorbant sur toute la plage spectrale d'émission), une partie du rayonnement émis dans le volume n'est pas absorbée dans le voisinage et peut même s'échapper de l'échantillon. Ce rayonnement non local est plus délicat à prendre en compte, car il fait intervenir l'espace (Armengol). On peut se dire par contre qu'un matériau faiblement absorbant à une longueur d'onde donnée est aussi faiblement émissif à cette longueur d'onde. Le flux d'énergie perdue est donc forcément inférieur à celui d'un corps noir.

2.1.1.4 Convection

La convection est définie par le couplage de deux mécanismes : la diffusion moléculaire et l'advection (définie par le déplacement d'une masse d'air). Le traitement thermique laser se faisant à l'air libre, la surface chaude de la zone traitée se trouve en contact avec un gaz à température ambiante. Un mouvement de convection pourrait donc se créer. De plus, on note que dans l'instrumentation du laser, il y a un tuyau qui permet d'aspirer des particules en cas d'ablation. On peut penser à la présence de convection forcée. Le flux convectif peut être estimé par (Wikipédia ; STB DTU) :

$$\varphi_{\text{convectif}} = h\Delta T$$

Avec h le coefficient de convection thermique du fluide et ΔT la différence de température entre le fluide et le matériau.

L'impact de ces différents modes de transfert de chaleur dans les systèmes étudiés sont discutés plus tard dans ce manuscrit.

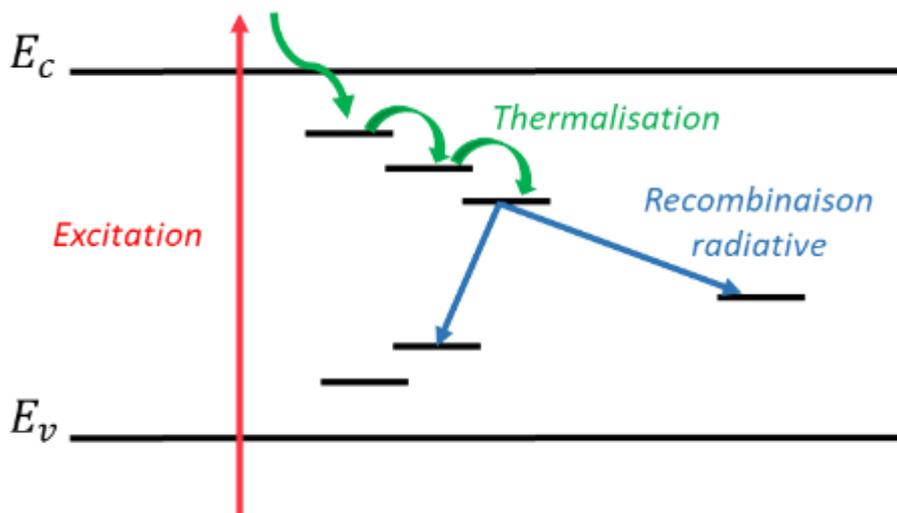
2.1.2 Dépôt d'énergie et distribution des sources de chaleur

Dans l'industrie on utilise différents moyens pour apporter de l'énergie et augmenter la température d'un objet pour modifier ses propriétés (on parle de « recuit ») : four,

lampes infrarouges, flammes, induction, torche plasma, lampes flash, ainsi que différents types de lasers. Ces différents moyens peuvent parfois être combinés. Contrairement aux recuits classiques faisant intervenir les trois mécanismes de transfert déjà présentés (conduction, convection et rayonnement thermique), les traitements par laser permettent de faire des recuits qui font intervenir d'autres mécanismes, selon la durée et l'intensité du traitement, comme décrit dans la Figure 27.

L'interaction laser-matière se déroule en plusieurs étapes. Lorsque la lumière est envoyée sur un milieu matériel, une partie des photons la composant est absorbée par les électrons des atomes. Ainsi, ces derniers sont excités et gagnent de l'énergie par transition énergétique. La Figure 27a décrit le chemin que peut avoir les électrons une fois excités : il y a le processus de thermalisation qui se met en place après un certain temps (Figure 27b). Par la suite, l'énergie des électrons est transférée au réseau. Cette énergie initialement cinétique (due au chocs entre électrons) se transforme en énergie thermique.

Pour rappel, dans cette étude, nous avons fait l'hypothèse que, dans un premier temps, toute l'énergie du faisceau est transformée en chaleur. Il n'y a donc pas de recombinaison radiative.



a.

•

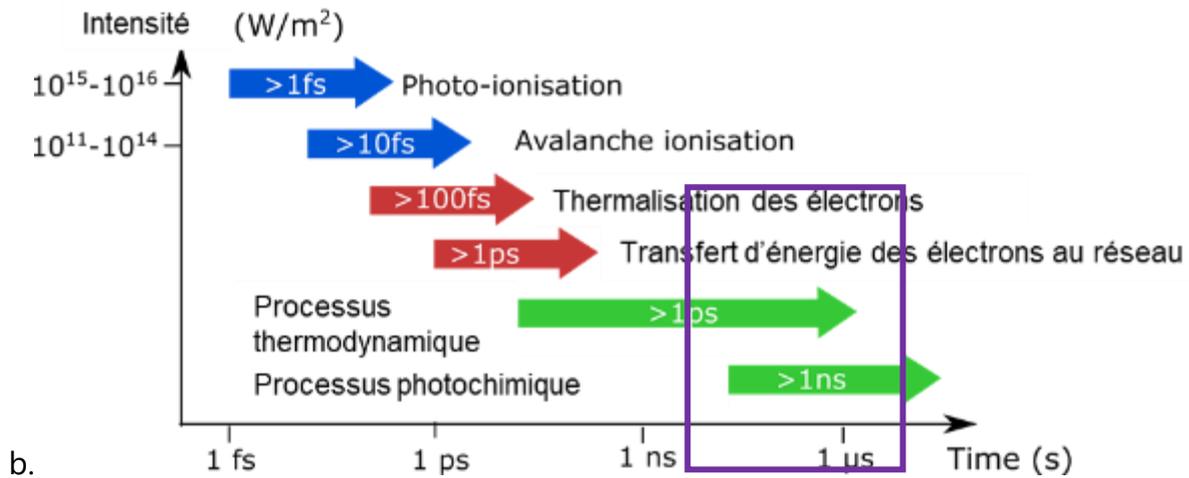


Figure 27 : a. Schéma explicatif de certains processus d'interaction laser-matière b. Schéma décrivant les différents mécanismes déclenchés selon l'intensité lumineuse en fonction du temps adapté depuis (Royon et al.) (la zone violette correspondant aux cas étudiés).

Dans tous les modèles (analytiques ou numériques) présentés dans cette thèse, le faisceau laser sera pris en compte en introduisant une distribution spatiale de sources de chaleur qui reproduit la distribution spatiale de l'énergie déposée par absorption directe du faisceau. Celle-ci dépend des propriétés optiques des matériaux du système.

L'objectif de cette section est de déterminer la densité de puissance volumique $\frac{\delta \rho_s}{\delta t}$ absorbée pour pouvoir résoudre l'équation de la chaleur et remonter à l'évolution de la température dans les matériaux.

2.1.2.1 Description du faisceau laser

2.1.2.1.1 Faisceaux gaussiens

Pour pouvoir traiter de grandes surfaces au laser et selon les applications souhaitées, les industries utilisent des lasers ayant des formes de faisceau différentes dans l'espace. Pour définir la forme du faisceau, on parle de mode $TEM_{x,y}$ des ondes dans la cavité (de l'anglais « transverse electromagnetic mode ») (Bahaa Saleh Carl Teich) . Dans notre cas, le laser est configuré en mode TEM_{00} , qui correspond à un faisceau laser monomode et gaussien. Pour pouvoir déformer un faisceau TEM_{00} en une configuration en ligne, il est nécessaire d'utiliser une lentille cylindrique convergente. D'autres configurations existent selon les applications souhaitées.

La géométrie du système étudiée peut être assimilée à une géométrie cylindrique avec un axe de symétrie central qui est défini dans notre cas par l'axe central du faisceau laser. Si le faisceau laser ne change pas de forme dans le temps, on peut séparer les composantes spatiales et temporelles de cette façon :

$$I(r, z, t) = I_1(r, z) \cdot I_2(t) \quad (2-16)$$

Le terme $I(r, z, t)$ correspond au flux d'énergie porté par le faisceau par unité de temps et de surface.

Pour ce qui est de la dépendance spatiale, si un faisceau laser se propage avec un mode gaussien dans un milieu non absorbant, la forme générale de l'intensité est décrite par l'expression (2-17) :

$$I_1(r, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} * \left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 * \exp\left(\frac{-2r^2}{w(z)^2}\right) \quad (2-17)$$

Où

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2} \quad (2-18)$$

$$w_0 = \frac{n\lambda}{\pi \theta} = \frac{\lambda}{\pi \theta} \quad (2-19)$$

$$z_r = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2-20)$$

Avec w_0 le rayon¹ du faisceau à son minimum le long de l'axe (« waist »)², $w(z)$ le rayon du faisceau à une distance z , z_r la longueur de Rayleigh, θ l'angle de divergence du faisceau et n l'indice de réfraction du milieu, ici qui équivaut à celui de l'air et qui vaut 1.

Les faisceaux laser réels présentent tous une certaine déviation par rapport au comportement gaussien idéal. Le facteur M^2 , aussi connu sous le nom de facteur de qualité de faisceau, compare la performance d'un faisceau laser réel à celui d'un faisceau gaussien limité par la diffraction. Il est inférieur à 1.5 pour ce laser.

Pour notre étude, on fera l'hypothèse d'une divergence négligeable du faisceau laser. Ceci est vérifiée par le calcul de l'angle de divergence, à l'aide des équations (2-19) et (2-20), en obtenant $\theta = 0,01$ rad et $z_r = 2$ mm. θ étant très petit et z_r étant de l'ordre du mm, la divergence à notre échelle (microscopique) est donc négligeable. On peut supposer pour la suite que le rayon du faisceau $w(z)$ ne dépend pas de z soit $w(z) = w_0$

¹ Calculé comme le rayon au-delà duquel l'intensité vaut moins que I_0/e^2 .

² Ce point définit l'endroit où $z=0$. S'il s'agit d'un laser focalisé, il correspond au point focal.

(rayon du faisceau à $1/e^2$).

L'équation (2-17) devient donc :

$$I_1(r, z) = I_1(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(\frac{-2r^2}{w_0^2}\right) \quad (2-21)$$

2.1.2.1.2 Le laser Q-switch

La distribution gaussienne est l'enveloppe temporelle utilisée le plus souvent dans les simulations qu'on peut trouver dans la littérature. En effet, cette forme étant intégrable, il est possible d'étudier analytiquement certains mécanismes. Néanmoins, les impulsions obtenues par un laser Q-switch tel que celui utilisé dans cette thèse, ont une décroissance beaucoup plus lente que celle décrite par une gaussienne (courbe rouge sur la Figure 28). Une équation représentant approximativement la forme de l'impulsion du laser UV utilisé a été déterminée par Nakajima et al. (Nakajima, Shinoda, and Tsuchiya) et est décrite dans l'équation (2-22) :

$$I_t(t) = \left(\frac{t}{t_0}\right)^\gamma e^{\gamma\left(1-\frac{t}{t_0}\right)} \quad (2-22)$$

Avec γ un coefficient et t_0 la durée d'impulsion.

Pour se rapprocher de la forme de l'impulsion décrite dans le manuel, on s'inspire de l'équation ci-dessus et on obtient l'équation suivante :

$$I_2(t) = \left(\frac{t}{\tau}\right) e^{\left(1-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (2-23)$$

Avec τ l'énergie d'impulsion définie par la largeur à mi-hauteur de l'impulsion et β un coefficient d'ajustement équivalent à 2,45.

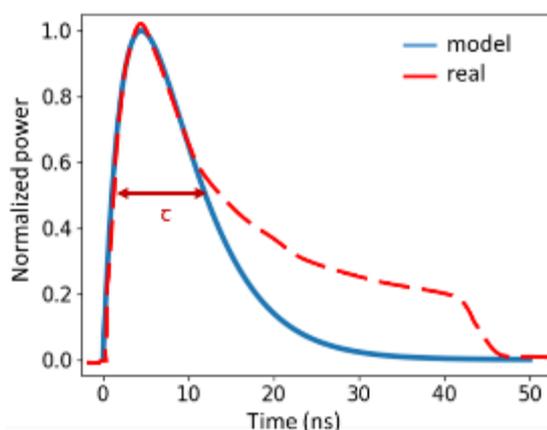


Figure 28 : Enveloppe temporelle de l'impulsion du laser

Nous avons jusqu'ici considéré un faisceau non divergent se propageant dans un milieu non absorbant. Dans notre cas, le milieu est absorbant, une deuxième dépendance en z surgit donc à cause de l'atténuation. La prochaine section a pour but de décrire la source de la chaleur provenant du dépôt par laser en prenant en compte une absorption dans le matériau.

2.1.2.2 Description de la source de chaleur

La densité de puissance déposée sur une profondeur dz est égale à la perte d'intensité du faisceau déterminée par l'absorption de l'intensité lumineuse sur cette épaisseur:

$$\frac{\delta p_s}{\delta t} = -\frac{dI}{dz} \quad (2-24)$$

Dans le cas le plus simple, c'est-à-dire avec une propagation de la lumière dans un matériau absorbant semi-infini et non réfléchissant, l'intensité I en fonction de la profondeur peut être décrite par la loi de Beer-Lambert $I_3(z) = I_0 \exp(-\alpha(z)z)$.

On peut donc écrire la formule de l'intensité comme suit :

$$I(r, z, t) = I_1(r) \cdot I_2(t) \cdot I_3(z) \quad (2-25)$$

Avec I_0 l'intensité au niveau de l'axe du faisceau

Soit

$$I(r, z, t) = I_0 \cdot I_1(r) \cdot I_2(t) \cdot \exp(-\alpha(z)z) \quad (2-26)$$

Où $I_1(r)I_2(t)$ est l'intensité lumineuse incidente ($z=0$) et α le coefficient d'absorption du matériau. On note que le coefficient d'absorption α peut dépendre de la température et de l'espace (r, z) dans le cas d'un matériau avec des gradients de composition ou de température. Afin de simplifier le calcul analytique, on suppose dans un premier temps que le coefficient d'absorption est constant. De plus chaque fonction I_1 et I_2 sont normalisées.

L'évolution de l'intensité lumineuse due à l'absorption s'obtient par la dérivée de l'équation (2-26) et s'écrit :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(z) \cdot I(r, z, t) \quad (2-27)$$

Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha \cdot I_1(r) \cdot \exp(-\alpha z) \quad (2-28)$$

Où $I_2(t)$ décrit l'impulsion temporelle définie par l'équation (2-23).

On cherche maintenant à déterminer la constante I_0 . L'intensité optique totale contenue dans un faisceau est donnée par l'intégrale de l'intensité à travers un plan à un z fixe (on prend donc la partie spatiale et non dépendante en z) (Bahaa Saleh Carl Teich):

$$P = \int_0^{\infty} I_0 \cdot I_1(r) 2\pi r dr \quad (2-29)$$

En utilisant l'équation (2-29) et l'intégrale de gauss, on obtient :

$$P = \frac{1}{2} I_0 * \pi w_0^2 \quad (2-30)$$

Le terme d'intensité maximale vaut donc :

$$I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2} \quad (2-31)$$

La densité de puissance déposée par le faisceau laser et correspondant à la source de chaleur s'obtient en couplant les équations (2-23) et (2-28), et on obtient ainsi :

$$\frac{\delta \rho_s}{\delta t} = I_0 \cdot I_1(r) I_2(t) \cdot \alpha \exp(-\alpha z) \quad (2-32)$$

$$\frac{\delta \rho_s}{\delta t} = \alpha \exp(-\alpha z) \cdot \exp\left(-\left(\frac{2r^2}{w_0^2}\right)\right) \cdot \left(\frac{t}{t_0}\right)^\beta e^{\beta\left(1-\frac{t}{t_0}\right)} \quad (2-33)$$

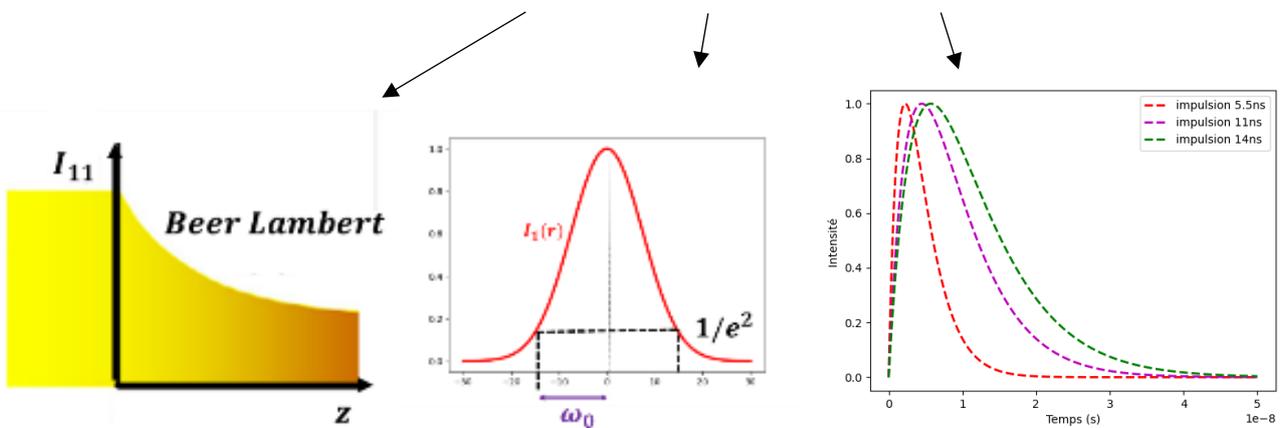


Figure 29 : Schéma décrivant les différentes parties de la densité de puissance volumique permettant de calculer la distribution de température : l'atténuation de l'intensité due à la

loi de Beer-Lambert, la forme gaussienne du faisceau et la forme de l'impulsion laser de la gauche vers la droite respectivement

Notre système modèle est composé d'une couche mince sur un substrat que l'on considère semi-infini. Les coefficients d'absorption des deux matériaux étant différents, en première approximation, la loi de Beer-Lambert est appliquée.

Il est nécessaire d'introduire une seconde source de chaleur pour prendre en compte les différents paramètres physico-chimiques de chaque matériau, pourvu que la loi de Beer-Lambert puisse être appliquée dans les deux matériaux. Une première approche consiste à définir deux équations qui traitent respectivement le dépôt de chaleur dans la couche et dans le substrat. La première source de chaleur correspond à la densité de puissance décrite par l'équation (2-33), et la seconde source de chaleur doit prendre en compte l'absorption dans la couche, soit :

$$\frac{\delta\rho_s^{\text{couche}}}{\delta t} = I_0 \alpha_{\text{couche}} \exp(-\alpha_{\text{couche}}z) \cdot \exp\left(-\left(\frac{2r^2}{w_0^2}\right)\right) \cdot I_2(t) \quad \Leftrightarrow \quad 0 > z > -d \quad (2-34)$$

$$\frac{\delta\rho_s^{\text{substrat}}}{\delta t} = I_0 \alpha_{\text{substrat}} \cdot \exp(-\alpha_{\text{substrat}}(z - d)) \cdot \exp(-\alpha_{\text{couche}}d) \cdot \exp\left(-\left(\frac{2r^2}{w_0^2}\right)\right) \cdot I_2(t) \quad \Leftrightarrow \quad z < -d$$

Où d est l'épaisseur de la couche en nm.

2.1.2.3 Energie perdue par réflexion

Jusque là, nous avons émis l'hypothèse que toute la puissance du faisceau rentre dans le matériau et est déposée sous forme de chaleur. Dans le cas d'un matériau réel avec un indice différent de celui du milieu ambiant, une partie de l'énergie est perdue par réflexion. Ce phénomène ne participe pas au transfert de chaleur dans le matériau. Cette perte d'énergie peut être prise en compte en ajoutant le terme $(1 - R_{12})$. Dans le cas simple d'un matériau semi-infini, R est le coefficient de réflexion entre les milieux. En incidence normale, il est défini par l'équation de Fresnel basée sur les indices optiques complexes des deux matériaux définissant l'interface m en question :

$$R_{12}(\lambda) = \left[\frac{(n_{m1}(\lambda) - n_{m2}(\lambda))}{(n_{m1}(\lambda) + n_{m2}(\lambda))} \right]^2 \quad (2-36)$$

Avec n_{mi} représentant l'indice de réfraction complexe des matériaux de part et d'autre d'une interface m et l'indice i indique un des deux côtés de l'interface (1 ou 2).

L'équation (2-33) devient donc :

$$\frac{\delta \rho_s}{\delta t} = -\alpha(z)(1 - R_{12})e^{-\alpha z} \frac{2P_0}{\pi \omega_0^2} e^{\frac{-2r^2}{\omega_0^2}} \frac{t}{\tau/\beta} e^{\left(1 - \frac{t}{\tau/\beta}\right)} \quad (2-37)$$

Si notre échantillon présente plusieurs interfaces, des phénomènes de réflexions multiples (avec ou sans absorption) rentrent en jeu. Prenons le cas d'une couche épaisse (épaisseur $\gg \lambda$) sur un substrat : nous nous intéressons au coefficient de réflexion totale qui provient de la prise en compte de chaque réflexion dans la couche. Ce coefficient est appelé R_{123} dans la Figure 30. Il est en effet intéressant de comparer ce coefficient R_{123} au coefficient R_{12} , pris souvent dans la littérature pour l'étude de réflexion en surface dans le cas de système semi-infini par exemple. Il permet de prendre en compte la réflexion dans un système multi-couche au niveau des interfaces des différents milieux (décrit par l'équation (2-36)). Pour calculer ce terme, on suit la notation de la Figure 30, et on obtient :

$$R_{123} = R_{12} + T_{12}R_{23}T_{21} + T_{12}R_{23}^2R_{21}T_{21} + T_{12}R_{23}^3R_{21}^2T_{21} + \dots \quad (2-38)$$

Avec R_{ij} le coefficient de réflexion et T_{ij} le coefficient de transmission de Fresnel.

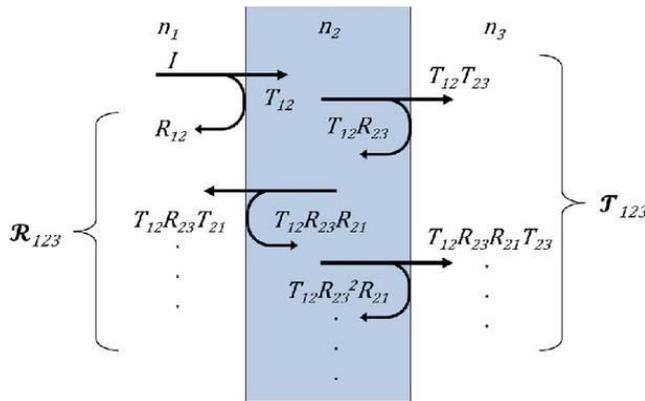


Figure 30 : Schéma des différentes réflexions dans un modèle multicouche : n_i étant les indices de réfractions de chaque milieu, R_{ij} étant le coefficient de réflexion du milieu i vers le milieu j et T_{ij} étant le coefficient de transmission du milieu i vers le milieu j respectivement. R_{123} et T_{123} les coefficients de réflexion et transmission après plusieurs réflexions.

On décide de prendre en compte une absorption de type Beer-Lambert dans cette couche d'épaisseur d et de coefficient d'absorption α , et on obtient :

$$R_{123} = R_{12} + T_{12}R_{23}T_{21}e^{-2\alpha d} + T_{12}R_{23}^2R_{21}T_{21}e^{-4\alpha d} + T_{12}R_{23}^3R_{21}^2T_{21}e^{-6\alpha d} + \dots \quad (2-39)$$

En adoptant les hypothèses que $R_{ij} = R_{ji}$ et que $T_{ij} = 1 - R_{ij}$, on a la suite suivante :

$$R_{123} = R_{12} + (1 - R_{12})R_{23}(1 - R_{12})e^{-2\alpha d} + (1 - R_{12})R_{23}(1 - R_{21})R_{23}R_{21}e^{-4\alpha d} + (1 - R_{12})R_{23}(1 - R_{21})R_{23}^2R_{21}^2e^{-6\alpha d} + \dots \quad (2-40)$$

Cette suite est géométrique et est de type :

$$a + ar + ar^2 + ar^3 + ar^4 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r} \text{ pour } |r| < 1.$$

L'équation ci-dessus devient donc :

$$R_{123} = R_{12} + \frac{(1 - R_{12})R_{23}(1 - R_{12})e^{-2\alpha d}}{1 - R_{23}R_{21}e^{-2\alpha d}}$$

Comme l'épaisseur de la couche est en réalité comparable à la longueur d'onde du laser, les interfaces sont suffisamment proches pour que les ondes réfléchies interagissent de manière cohérente et donnent lieu à des interférences. Le coefficient de réflexion peut être calculé par le modèle des matrices de transfert appliqué à une onde plane, qui se propage dans un empilement. Ce 3^{ème} coefficient de réflexion est appelé R_{interf} dans la suite de ce manuscrit.

Ce coefficient R_{interf} est calculé à partir d'un code développé en interne prenant en compte l'intensité normalisée du champ électrique entrant et sortant à chaque interface, calculé de façon récursive grâce aux matrices de transfert.

Dans ce cas, la loi de Beer-Lambert n'est pas toujours une bonne approximation. Une analyse rigoureuse de la densité d'énergie absorbée exigerait une modélisation de la réponse optique du système. Pour simplifier les calculs, nous ne prendrons pas en compte les interférences dans le calcul de la distribution de l'énergie déposée.

Les coefficients de réflexion sont donnés dans le Tableau 4 ci-dessous :

	Indice optique (355nm)	$R_{\text{air/couche}}$	$R_{\text{couche/verre}}$	R_{123}	R_{interf}
SiO₂	1,45*	0,04	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,04
TiO₂	2,9*	0,25	0,1	0,02	0,36

Tableau 4 : Coefficients de réflexion aux interfaces de la couche avec le milieu ambiant et le substrat de verre.

*Mesure faites à SGR (voir chapitre 3)

2.2 OUTILS DE MODELISATION : PRESENTATION DU MODELE NUMERIQUE RESOLU PAR ELEMENTS FINIS (COMSOL)

Les outils de modélisation sont de plus en plus sollicités dans les industries et les laboratoires. Ils permettent de prévoir et/ ou de créer des scénarios. Nous avons utilisé un outil de modélisation pour résoudre notre problème thermique défini par un dépôt

de chaleur par laser sur un système composé d'une couche sur un substrat. Pour résoudre les équations aux dérivées partielles de notre problème thermique, nous avons utilisé la méthode par éléments finis. Il s'agit d'une méthode en mathématiques appliquées qui permet de rechercher une solution approchée d'une équation aux dérivées partielles sur un domaine fini à partir d'un algorithme et de conditions aux bords et/ou internes au domaine. Le plus souvent, on parle de conditions aux bords de type Dirichlet (valeurs aux bords), Neumann (gradients au bords) ou Robin (relation gradient/valeurs sur le bord)(Wikipédia).

Dans le cadre de cette thèse, le logiciel Comsol multiphysics a été utilisé pour implémenter cette méthode. Ce logiciel permet de simuler de nombreuses physiques, et tout particulièrement des phénomènes couplés appelés multi-physiques. On citera comme exemple un problème faisant intervenir un transfert de chaleur et de la mécanique. Il est beaucoup utilisé dans les applications en ingénierie.

Dans cette partie, les hypothèses et la géométrie du modèle numérique sont décrites ainsi que les différentes physiques prises en compte dans le calcul. On note que nos échantillons sont initialement (avant traitement par laser) à température ambiante sous air.

2.2.1.1 Dimensions spatiales, matériaux et maillages

Notre système est modélisé dans Comsol par des « boîtes » qui correspondent à des zones de maillages différents. Cette partie a pour objectif de choisir la géométrie de ces boîtes, le plus en adéquation avec notre étude, ainsi que d'optimiser le temps de calcul par une étude de la forme et de la taille des mailles. L'utilisation d'un maillage est indispensable dans tout type de calcul par élément finis, dans un volume défini. Il a pour but de discrétiser un milieu en petits éléments finis et permet le calcul d'une grandeur pour chacun de ses éléments. Le maillage est défini par la forme de ses mailles et leur taille.

2.2.1.1.1 Géométrie du problème

Comsol multiphysics propose la possibilité de créer des modèles de différentes dimensions : une dimension (1D), deux dimensions (2D), deux dimensions axisymétriques (2D axisymétrique) et trois dimensions (3D). La géométrie qui définit le modèle deux dimensions axisymétriques correspond à un modèle à deux dimensions avec un axe de symétrie (de rotation) sur l'un des côtés. Faire pivoter ce modèle autour de cet axe permet de passer à un modèle 3D virtuel, c'est-à-dire à un modèle similaire à un modèle 3D, et d'économiser des ressources de calcul. En effet, un modèle 3D contient bien plus de nœuds de maillage à calculer (l'espace est plus grand et la taille des mailles reste identique. Il y a donc nécessairement plus de mailles en 3D). Le Tableau 5 compare les durées de simulations pour un calcul de profil de température d'un point sur la surface d'échantillon (1 μm de SiO_2 sur verre float) au centre du faisceau laser, lors

d'une impulsion et jusqu'à ce que la surface refroidisse pour atteindre la température ambiante (10^{-4} s). Dans un premier temps, nous avons opté pour des calculs test avec le maillage le plus fin proposé par défaut dans Comsol. La taille de la maille dans chaque zone du domaine est choisie par Comsol dans une gamme par défaut, indiquée pour chaque type de géométrie dans le Tableau 6.

Dimension	Température maximale (K)	Durée de simulation
2D	4956	1min 4s
2D Axisymétrique	4399	45s
3D	4393	22min 44s

Tableau 5 : Comparaison du temps de calcul de l'évolution de la température entre modèle de différentes dimensions, dans le cas de la silice après une impulsion laser de 2kW, 11ns

	Taille maximale de la maille (μm)	Taille minimale de la maille (μm)	Nombre de mailles dans le domaine
2D	300	0,6	13 292
2D Axisymétrique	10	0,2	23 512
3D	400	40	880 290

Tableau 6 : Paramètres du maillage dit « extrêmement fin », le plus fin des options prédéfinies proposée par le logiciel.

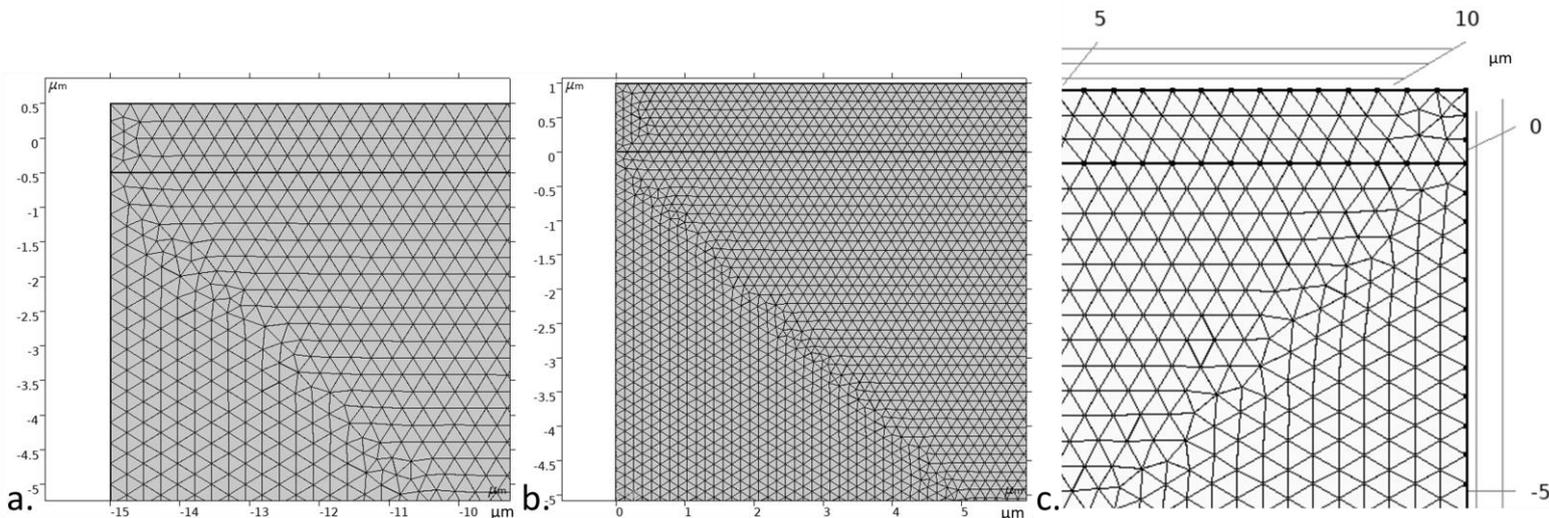


Figure 31 : Maillage de type : a. 2D, b. 2D Axisymétrique, c. 3D avec une coupe (y,z)

La température la plus proche du modèle 3D, calculée avec un temps beaucoup moins important est le modèle 2D Axisymétrique. C'est donc cette option qui sera choisie pour notre modèle.

Remarque : Ces premiers calculs ont pour but d'étudier la convergence du modèle et le temps de calcul. Les valeurs des températures observées ne seront pas atteintes à cause des transformations dans les matériaux ayant eu lieu bien avant. Ces notions seront abordées plus tard dans ce chapitre.

2.2.1.1.2 Conditions aux limites

Dans le cadre de cette thèse, les systèmes étudiés seront représentés par des cylindres superposés. Le choix de la géométrie cylindrique a été expliqué auparavant par le fait d'avoir choisi une symétrie 2D Axisymétrique. Le système étudié étant composé d'une couche sur un substrat, nous utiliserons donc deux cylindriques pour les définir géométriquement.

Les limites du système sont définies par les surfaces et interfaces. La Figure 32 représente les différentes limites de notre système. En rouge est représenté l'axe de révolution de la géométrie cylindrique. Sur la limite 2 en orange, est appliquée un rayonnement thermique dit de « surface à ambient » dans Comsol. Cela décrit le rayonnement sur une surface en contact avec l'air ambiant. L'effet de ce rayonnement fait l'objet d'une discussion plus tard.

Dans le logiciel Comsol, initialement toutes les frontières sont, par défaut, défini avec des limites isolées thermiquement, sauf pour l'axe de symétrie. On applique une physique de rayonnement à la limite de surface où l'énergie est déposée par irradiation. Pour d'autres frontières, on voudrait appliquer des frontières infinies. En effet, cela peut se justifier par les dimensions de nos échantillons qui sont très grandes par rapport au spot laser (épaisseur de quelques mm et dimensions latérales de plusieurs centimètres par rapport à un faisceau d'une dizaine de micromètres). La conductivité thermique de notre système est supposée infinie. Cela permet d'éviter tous phénomènes « miroir » de la diffusion de la chaleur, c'est-à-dire toute réflexion de la chaleur aux limites.

Lorsqu'on étudie le système de type une couche sur un substrat, celui-ci est représenté par des cylindres avec une interface entre les deux matériaux. Les propriétés physico-chimiques sont discontinues entre les deux matériaux. Toute variable étudiée, comme par exemple le flux thermique, est calculée à partir de la moyenne des paramètres des deux matériaux. (A cette interface, les propriétés physico-chimiques sont définies comme étant le quotient de la somme des paramètres du matériau de part et d'autre de l'interface par 2). Il y a donc un comportement "moyen" au niveau de cette interface qui ne représente peut-être pas la réalité.

Le flux de chaleur latérale des matériaux est limité par la frontière 3 qui, dans un cas idéal, est infinie. Malheureusement, il n'est pas possible de choisir ce type de frontière dans le logiciel. De plus, une frontière par défaut est imposée par le logiciel sur les contours de la géométrie du système qui correspond à une frontière de type miroir, c'est-à-dire avec une réflexion de la chaleur. Pour éviter ce type de frontière qui n'est pas la réalité (car la chaleur dépasse la frontière et se dissipe dans l'air), la taille du

système a été multipliée par un facteur 5. En effet, la chaleur déposée par laser va être diffusée dans tout le système. Les effets thermiques induits par le faisceau laser, de la taille d'une dizaine de microns, sont négligeables voire inexistantes au bord de l'échantillon, d'une taille de quelques centimètres. En effet, cette hypothèse a été vérifiée dans la partie 5 de ce chapitre, en étudiant les températures atteintes dans l'échantillon loin du faisceau laser.

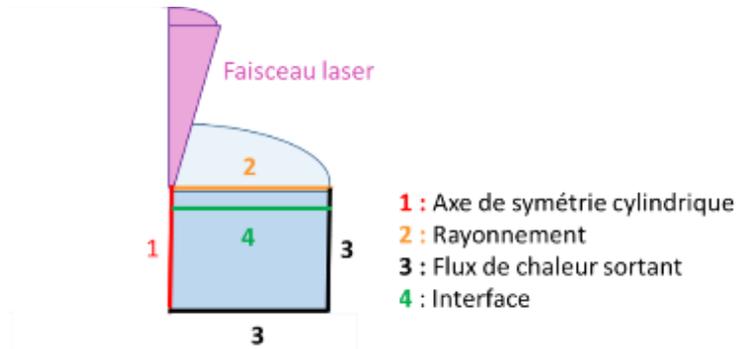


Figure 32 : Schéma représentant le système étudié et ses conditions aux limites

2.2.1.1.3 Optimisation du maillage et du pas de temps

Du point de vue des équations, il est important d'optimiser son calcul numérique, de manière à ce que le calcul ne soit pas trop complexe. C'est ce qui se traduirait par un temps de calcul trop long (d'autres paramètres d'optimisation sont aussi importants à étudier comme le maillage et le pas de temps).

L'étape qui suit est l'optimisation du maillage de cette géométrie.

➤ **Forme de mailles :**

Le logiciel COMSOL propose, par défaut, 3 types de forme de maille : triangle libre, quadrangle libre ou quadrangle structuré. La Figure 33 illustre ces 3 maillages avec une taille de maille de type « extrêmement fins » définie par une taille de maille d'une centaine de nanomètres par Comsol .

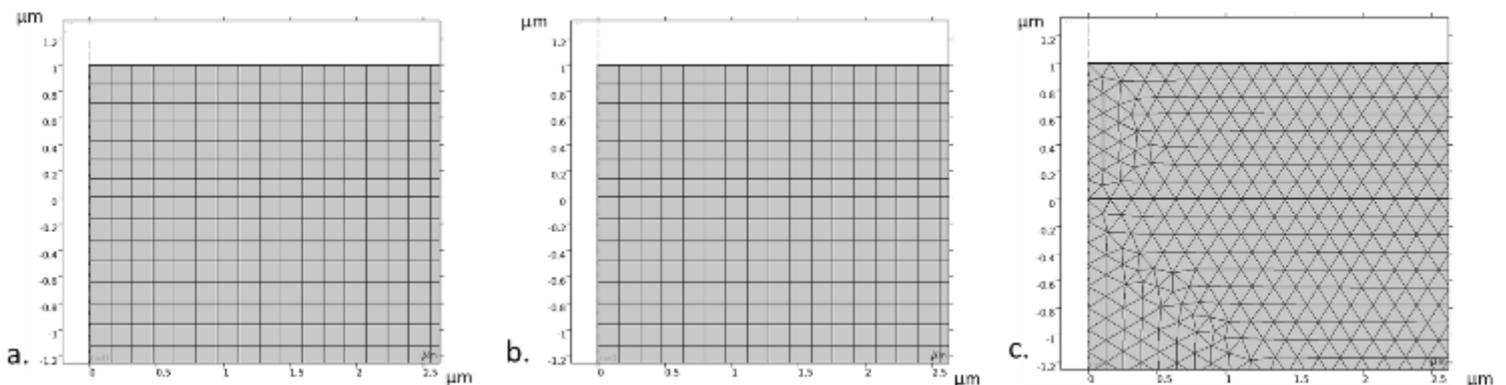


Figure 33 : Aspect du maillage selon la forme de chaque maille pour un pas de maillage extrêmement fin et sur un système constitué d'une couche de $1\ \mu\text{m}$ sur un substrat: a. quadrangle libre, b. quadrangle structuré, c. triangle libre

Les maillages dit libres s'adaptent selon les points étudiés : si on s'intéresse à un point dans l'espace où initialement il n'y a pas de nœud du maillage, alors le maillage va légèrement se réadapter de manière à avoir un nœud à cet endroit, permettant ainsi le calcul par la suite à cet endroit. La Figure 34, est un exemple. Pour ces maillages dit libres, il est possible que la forme du maillage soit d'une autre forme à un endroit par nécessité du calcul. Pour tous les cas, la taille des mailles est laissée par défaut dans un premier temps et fera l'objet d'une étude au paragraphe suivant. Pour déterminer la forme de la maille la plus adaptée à notre cas, nous avons étudié un cas simple d'évolution de température à un point choisi dans le substrat et sous le faisceau du laser à une distance de l'axe de $r=7\ \mu\text{m}$ et une profondeur $z=-0.5\ \mu\text{m}$ de manière à pouvoir observer différentes vagues de chaleur provenant de mécanismes différents tel que l'absorption directe et l'évacuation de la chaleur depuis la couche (c'est l'objet d'une discussion plus tard dans ce chapitre).

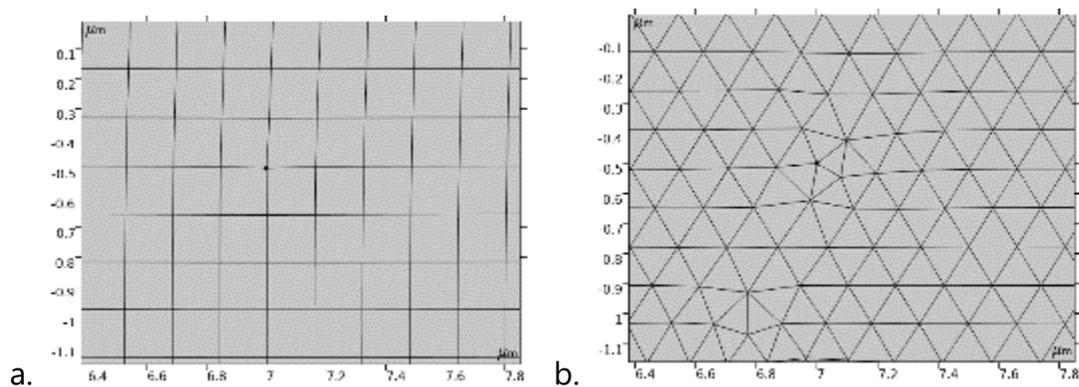


Figure 34 : Maillage près du point $r=7, z=-0.5\ \mu\text{m}$ a. de type quadrangle libre, b. de type triangle libre

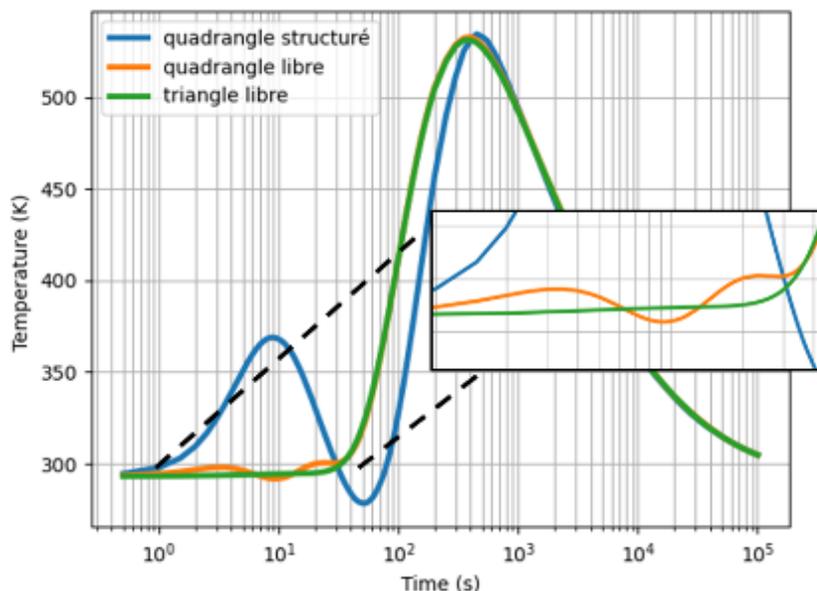


Figure 35 : Evolution de la température en $r=7 \mu\text{m}$, $z=-0.5 \mu\text{m}$ dans du verre, après une impulsion de 200W, 11ns

Sur la Figure 35, les courbes de température en dessous de la température ambiante après un chauffage par switch, ne sont pas physiques. De ce fait, avec la taille de maille par défaut, le maillage le plus adapté pour un problème thermique semble être celui avec une forme de maille de type triangle libre (courbe verte).

➤ Taille de la maille :

La taille de la maille optimale est déterminée par une étude de convergence d'un paramètre, c'est-à-dire de faire diminuer la taille de maille jusqu'à ce que le paramètre en question tende vers la même valeur. Dans le cas de cette thèse, nous avons étudié les modifications structurales dans le verre. Pour cela, nous avons étudié la température fictive (T_f), paramètre plus détaillé dans le chapitre IV. Comme dit précédemment, le choix d'une géométrie 2D axisymétrique et d'un maillage par défaut « extrêmement fin » (avec une taille de maille de valeur minimale de 40 nm et maximale de 400nm) a été fait. Concernant les simulations qui nous permettaient d'étudier l'évolution de température en différents points dans la couche et dans le substrat, ce maillage semblait correct. En effet, le calcul convergait bien, le nombre de nœud du maillage dans la couche et dans le substrat paraissait correct et le temps de calcul n'était pas trop long (quelques dizaines de minutes au maximum).

Dans cette sous partie, le paramètre de température fictive est défini ainsi que l'étude en convergence de la taille de la maille du maillage. Le maillage et le pas de temps sont des paramètres finement reliés. Ils permettent tous deux d'optimiser le temps de calcul des simulations numériques.

• Température fictive T_f

La taille de la maille peut être différente selon le paramètre étudié. Le paramètre qui nous a intéressé au cours de cette étude est la température fictive. Il est défini dans le chapitre 1. Pour rappel, chaque verre a une température fictive propre à son élaboration. Plus le refroidissement est rapide, plus la température fictive sera élevée (proche de la température où le verre était à l'état liquide) et vice-versa.

Nous allons étudier cette température fictive en utilisant l'histoire thermique du verre. Pour modéliser la température fictive nous adoptons l'équation suivante (Doualle Thomas):

$$\frac{dT_f}{dt} = \frac{T(t, T_{fi}) - T_f}{\tau(T(t, T_{fi}))} \quad (2-41)$$

Avec τ , le temps de relaxation structurale (s), T , la température de refroidissement (K) et

T_f la température fictive initiale (K)

Pour qu'un échantillon de verre soit à une T_f donnée, il faut le chauffer durant un temps supérieur au temps de relaxation structurale à cette température. Ce paramètre sera davantage détaillé dans le chapitre 4.

- **Etude de convergence du maillage suivant le paramètre T_f**

L'étude de l'évolution de ce paramètre se fait à partir des courbes d'évolution de température et leur relation est décrite par l'équation (2-41). En étudiant ce paramètre avec le maillage par défaut, nous avons obtenu des courbes de T_f non réalistes (avec des overshoots non physiques, voir Figure 36). Il nous fallait refaire une étude de la taille des mailles par convergence de ce paramètre. La T_f nécessite une maille plus fine que la T car c'est un calcul post-traitement à partir de ce paramètre. Il est donc nécessaire d'avoir plus de données pour avoir des résultats de la T_f plus précis.

Pour que le temps de calcul soit raisonnable même pour des tailles de maille très fines, nous avons pris un système composé de plusieurs cylindres emboîtés avec des maillages différents. Nous avons privilégié les zones intéressantes pour notre étude. Une boîte cylindrique de 20 μm de rayon et de quelques microns de hauteur, représentera la zone d'intérêt et aura donc un maillage dense (zone 1 dans la Figure 37). Le rayon a été choisi de manière à couvrir le rayon du faisceau laser. Cette boîte est emboîtée dans une autre plus grande avec un rayon de l'ordre de la centaine de microns caractérisée par un maillage beaucoup moins dense (zone 2 dans la Figure 37).

Nous avons étudié l'évolution de la température fictive au point sur l'axe central du faisceau au niveau de l'interface dans le verre. Nous avons retenu les tailles de maille suivantes appliquées à la zone 1 : 400nm, 200nm, 50nm, et 8nm, jusqu'à obtenir une convergence de ce paramètre. La taille de la maille de la zone 2 est définie comme le maillage par défaut de type normal défini par une taille de maille allant de 45 nm à 9 μm .

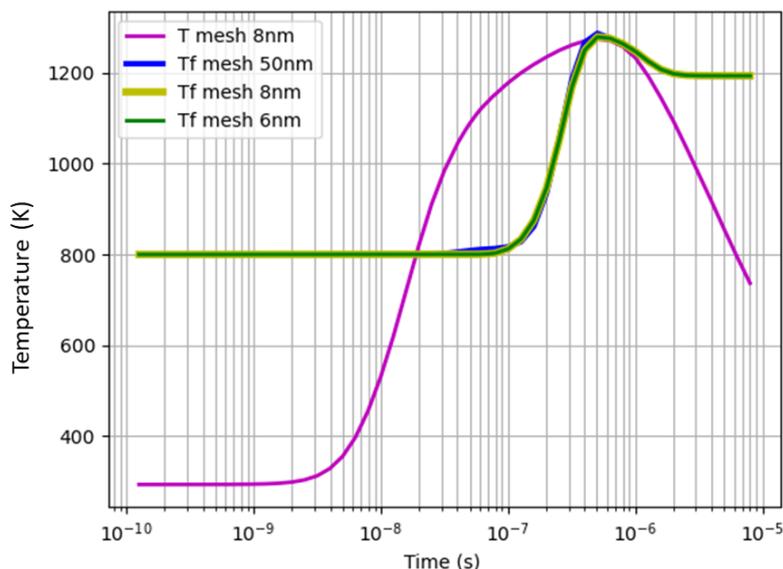


Figure 36 : Etude de convergence du calcul de la température fictive en fonction de la taille de maille en un point à l'interface sur l'axe du faisceau (cas du SiO_2 sur verre avec un traitement laser de $2\text{kW}-11\text{ns}$)

Lors du calcul de la T_f représenté sur la Figure 36, nous avons choisi une température fictive initiale $T_{fi} = 800\text{K}$, dans l'équation (2-41).

Nous verrons dans le chapitre IV, que physiquement, la température fictive est définie comme étant un paramètre qui devrait suivre le comportement de la température quand celle-ci l'atteint, jusqu'à se décrocher et aboutie à sa température finale.

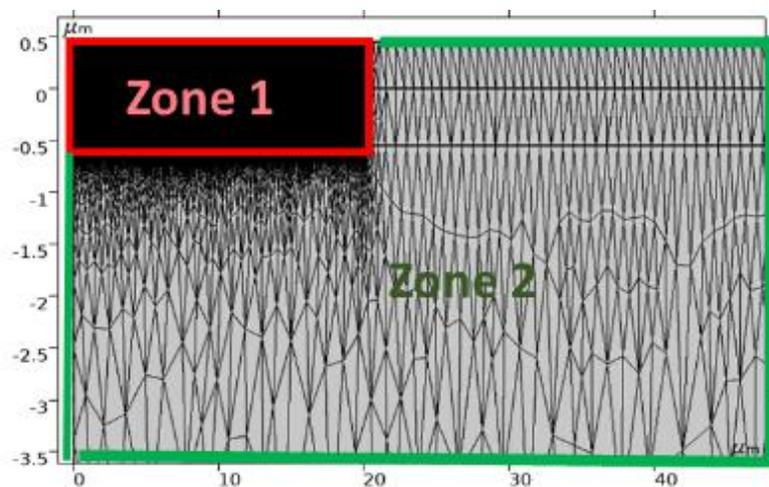


Figure 37 : Maillage et géométrie du système : zone 1 : taille de maille maximale 8 nm , zone 2 : taille de maille de 45 nm à $9\text{ }\mu\text{m}$

❖ Pas de temps du calcul

Pour choisir judicieusement le pas de temps, il faut que celui-ci soit suffisant pour étudier ce qui se passe durant l'impulsion. L'ordre de grandeur de notre impulsion est de quelques nanosecondes. On choisit donc de prendre un pas de temps bien inférieur

pour pouvoir observer avec précision l'évolution de la température durant l'impulsion. Ce pas de temps est choisi comme étant 0.25 ns. En revanche, si nous utilisons ce pas de temps durant et après l'impulsion jusqu'à environ 10^{-6} s, le temps de calcul serait très conséquent. C'est ce qui a motivé notre choix d'un pas de temps avec une échelle logarithmique. L'objectif étant que le pas soit adapté en fonction du temps. Ainsi nous obtenons la *Figure 38* qui décrit le pas de temps en fonction du temps de calcul en échelle logarithmique.

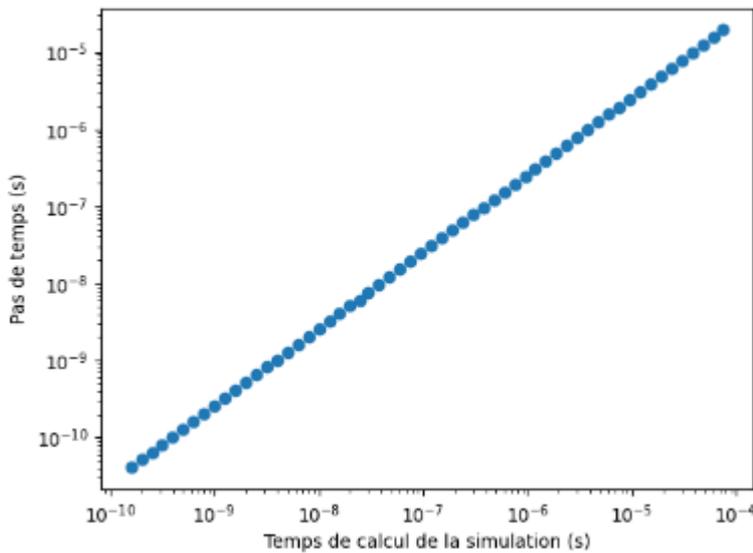


Figure 38 : Evolution de la variation du pas de temps en fonction du temps écoulé depuis le début de la simulation.

Avec ces optimisations, le temps de calcul est d'une trentaine de minutes pour une épaisseur de couche de 1 μm .

2.2.1.2 Paramètres physico-chimiques des matériaux utilisés

Deux types de modèles sont étudiés dans ce manuscrit :

- Une couche mince de SiO_2 déposé par méthode de sol-gel (épaisseur : 1 μm) sur substrat de verre (épaisseur : 4 mm)
- Une couche mince de TiO_2 déposé par pulvérisation cathodique magnétron (épaisseur : 100 nm) sur substrat de verre (épaisseur : 4 mm)

Les paramètres utilisés de chaque matériau sont donnés dans le Tableau 7. Certains ont été mesurés et décrits dans le chapitre 3, d'autres sont récupérés dans la littérature. Pour rappel, chacun de ces paramètres a été décrit dans la partie 2.1.1.

k ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	D_{th} ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	α (cm^{-1})*	l (cm)	n (355nm) *	ε
--	--	---	--	--------------------------------	----------	------------------	---------------

SiO₂	1,3 **	1400 **	703**	$1,0 \cdot 10^{-6}$	698	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,45	0,93
TiO₂	5 (Kim D. J. et al.)	4050 (Cards International Chemical Safety)	683 (Stacey et al.)	$1,8 \cdot 10^{-6}$	47790	$2,1 \cdot 10^{-5}$	2,9	0,71
Substrat de verre PLC	1,05 (SClglass)	2575 *	804*	$5,1 \cdot 10^{-7}$	28	$3,6 \cdot 10^{-2}$	1,56	-

Tableau 7 : paramètres des matériaux utilisés en couche mince et en bulk pour le substrat.
*Valeurs mesurée à SGR (voir chapitre 3) **Valeurs provenant de (SClglass)

2.2.1.3 Estimation de l'effet du rayonnement et de la convection.

Nous allons maintenant estimer l'effet du rayonnement et celui de la convection en comparant leurs flux aux flux conductifs dans le but de pouvoir quantifier leur effet, et ainsi savoir si certains de ces transferts thermiques peuvent être négligeables. Les rapports de flux sont calculés à partir des équations que nous rappelons ci-dessous :

$$\varphi_{\text{conductif}} = k \nabla T$$

$$\varphi_{\text{radiatif}} = \varepsilon \sigma T^4$$

$$\varphi_{\text{convectif}} = h \Delta T$$

Avec k la conductivité thermique, ε l'émissivité, σ la constante de Stefan-Boltzmann, et h le coefficient de convection thermique. Pour l'air, on a $h = 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (STB DTU) dans le cas d'une convection naturelle et $h = 100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (STB DTU) dans le cas d'une convection forcée. Pour rappel, le dispositif du laser possède un tuyau qui aspire l'air près de la zone d'irradiation. Il permet d'aspirer toutes les poussières lors de phénomènes d'ablation par exemple. Si elle existe, la convection est donc forcée.

Nous avons étudié les cas de 100nm de TiO₂ sur substrat de verre flotté et de 1 μm de SiO₂ sur substrat de verre float. Nous avons récupéré les cartographies de température et de gradient de température du système au temps t où la température maximale du système est atteinte (18ns).

Sur la Figure 39 sont représentés les différents points d'étude de la température correspondant au maillage pour le cas du TiO₂.

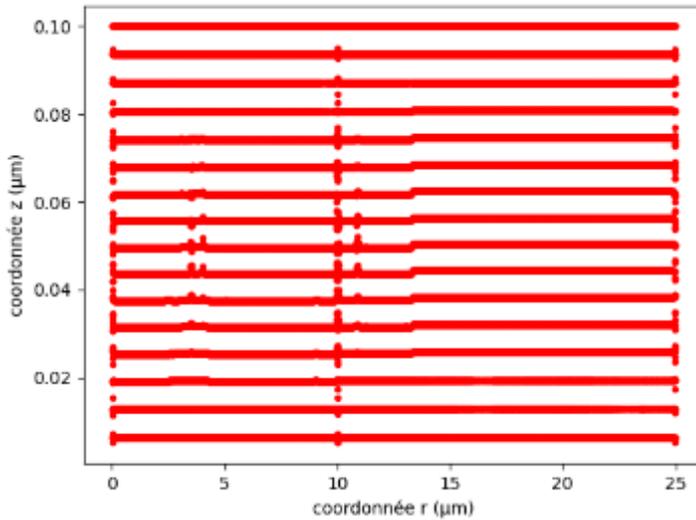
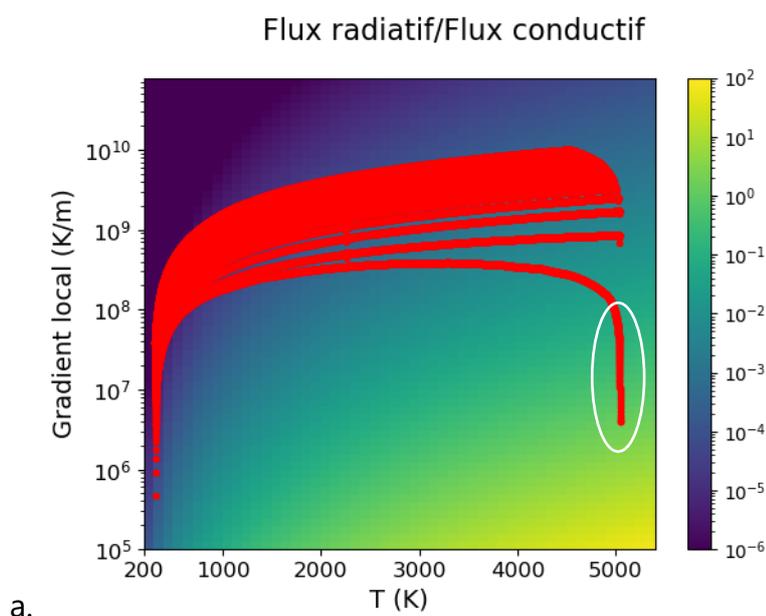


Figure 39 : Coordonnées des points d'étude pour l'estimation des flux radiatifs et convectifs (cas de 100nm de TiO_2)

Sur la Figure 40 et la Figure 43, nous avons représenté la cartographie des rapports de flux respectivement radiatif sur conductif et convectif sur conductif selon la température et le gradient de température obtenus pour chaque point du maillage.

Rayonnement

Sur la Figure 40a, est représenté le rapport des flux radiatifs sur les flux convectifs pour le cas d'une couche de TiO_2 . On peut voir que certains points de la couche ont un rayonnement a priori non négligeable. Les flux radiatifs seraient plus importants que les flux conductifs d'un facteur 1 à 10. Ces points sont entourés en blanc sur la Figure 40a et sont représentés sur la Figure 41. Ils correspondent aux points à la surface de la couche dans le rayon du faisceau.



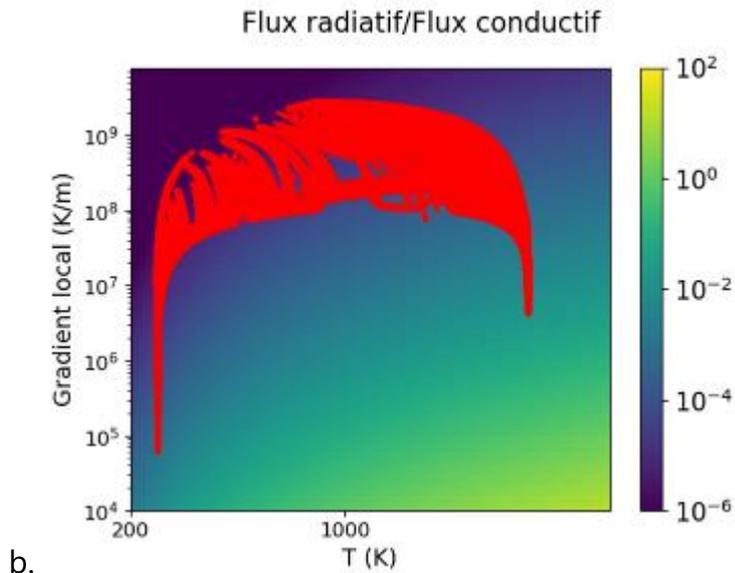


Figure 40 : Estimation du rapport des flux radiatifs sur les flux conductifs a. 100nm de TiO_2
 b. $1 \mu m$ de SiO_2

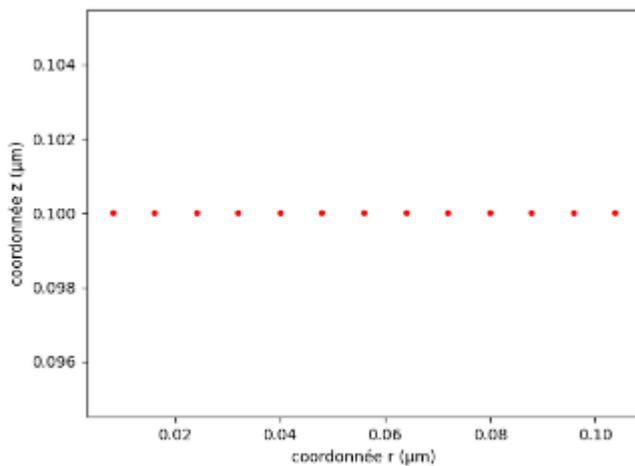


Figure 41 : Coordonnées des points d'étude dans la couche de TiO_2 où le flux radiatifs est plus important que le flux conductif. $0.1 \mu m$ étant la surface de l'échantillon.

Nous avons comparé l'effet du rayonnement au niveau du point où la température est maximale dans le système, soit à $r=0$ et $z=100nm$, en appliquant une physique de rayonnement à la surface du système ($\epsilon > 0$). La Figure 42 représente l'évolution de la température en ce point, pour différentes énergies d'impulsion laser. Deux courbes sont représentées par énergie, correspondant au cas avec prise en compte d'un rayonnement (courbe rouge) et le cas sans rayonnement (courbe cyan). On voit que l'effet du rayonnement dans ce système n'est important que si la température atteinte est très élevée ($>25000K$). A ces températures, voir à des températures bien inférieures, d'autres phénomènes ont lieu comme l'ablation. On note que ces estimations ont été faites pour un matériau opaque.

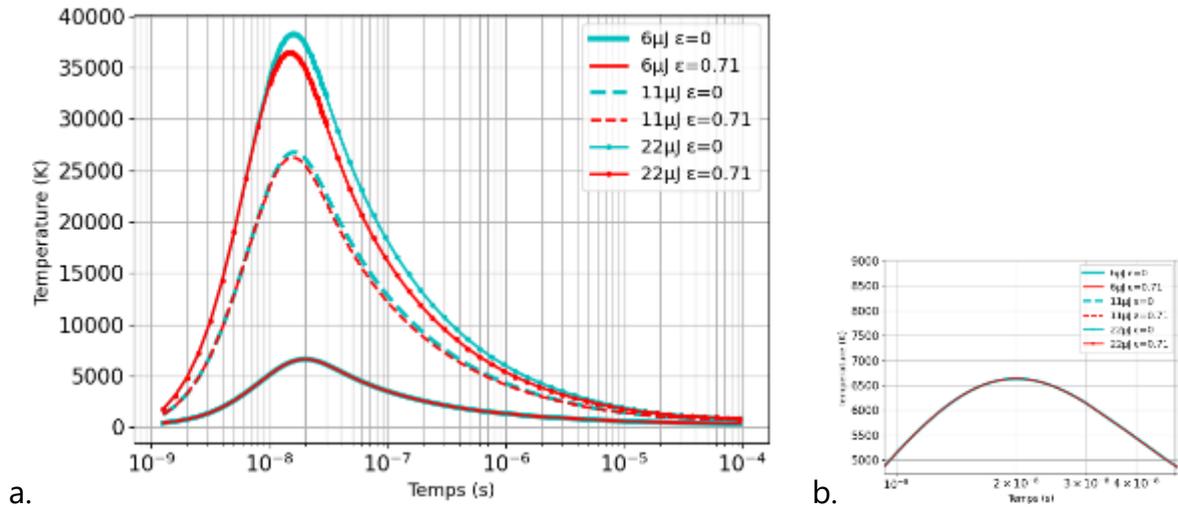
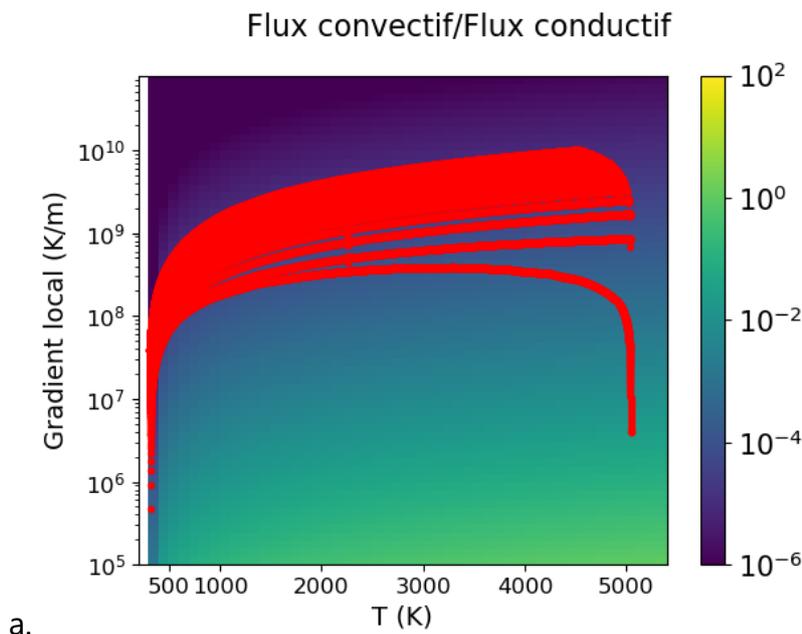


Figure 42 : Effet du rayonnement dans le cas d'une couche de 100nm de TiO_2 produit par a. $E_p = 6$ et 22μ , b. zoom dans le cas d' $E_p = 6\mu$

Dans ces estimations de flux radiatifs, le rayonnement est surestimé. Nous avons vu que l'effet du rayonnement à des températures inférieures à 5000 K est négligeable au point à la surface à $r=0$. De plus, prendre en compte l'absorption et l'émissivité, dépendant de la longueur d'onde dans notre matériau est assez compliqué. Pour toutes ces raisons, nous pouvons conclure que le rayonnement a un effet négligeable. Il n'a donc pas été pris en compte dans la suite de cette étude.

Convection

Nous pouvons voir sur la Figure 43a-b, que les flux convectifs sont négligeables devant la conduction (près de 1%), dans les deux cas étudiés dans cette thèse. De plus, nous nous sommes mis dans la pire situation en considérant un flux turbulent (convection forcée). La convection sera donc négligée dans ce manuscrit.



a.

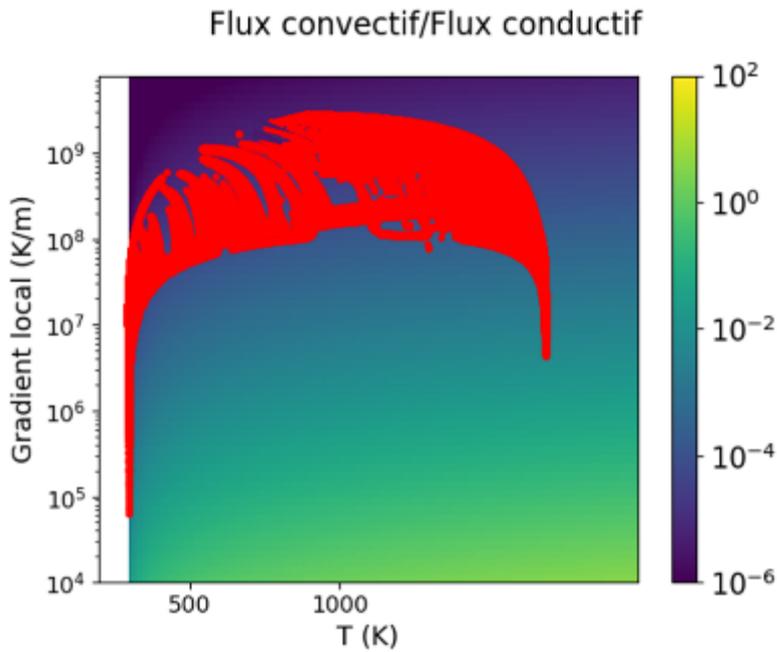


Figure 43 : Estimation du rapport des flux convectifs sur les flux conductifs a. 100nm de TiO_2 b. 1 μm de SiO_2

2.2.1.4 Résultats des calculs : interprétations de l'évolution du champ de température

2.2.1.4.1 Interprétation de l'évolution spatiale de température

Dans cette section, nous décidons d'étudier deux couches de propriétés physico-chimiques différentes d'épaisseur 1 μm (pour ne pas avoir l'effet de l'épaisseur qui se rajoute à celui des propriétés physico-chimiques). Le choix des paramètres de simulation découle du choix des matériaux sur lesquels s'effectue le traitement laser. L'objectif de cette section est de comprendre comment la chaleur absorbée dans le matériau illustre les évolutions de la température en fonction des paramètres physico-chimiques. On ne discutera pas dans cette section des températures atteintes par nos simulations, cela fait l'objet d'une section du chapitre 4.

❖ Interprétation de l'évolution temporelle de la température dans l'axe du faisceau, en $r=0$

- Cas d'une couche avec $D_{th} = 1.10^{-6} m^2.s^{-1}$, et un coefficient d'absorption de $698 cm^{-1}$

Le coefficient d'absorption joue un rôle lors du dépôt de l'énergie, déterminant la proportion de chaleur absorbée par la couche. Pour cette couche, la longueur d'absorption définie par l'équation (2-3) est de $l_1 = 14 \mu m$ qui est bien plus importante que l'épaisseur de la couche de 1 μm . Une proportion faible (7%) d'énergie est donc absorbée dans la couche et le reste (93%) dans le substrat.

Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de la température sur l'axe centrale sous le faisceau qui est l'axe de symétrie de la géométrie étudiée, dans un système constitué d'une couche mince, dont le temps de diffusion thermique est de $19\mu\text{s}$ sur un substrat, dont le temps de diffusion thermique est de 8s . On choisit un traitement thermique par laser avec une puissance de 2kW et une durée d'impulsion de 11ns . Les points étudiés sur l'axe sont différenciés par leur profondeur z . Le référentiel est décrit sur la Figure 44a, avec une origine prise sur l'interface du système. $z = 1\mu\text{m}$ correspond à la surface de l'échantillon et $z < 0$ sont donc des points du substrat de verre.

La Figure 44 décrit l'évolution de la température aux différents points choisis ainsi que l'impulsion du laser. Dans un premier temps, nous nous intéressons au point à la surface en $r=0$ (point violet sur la Figure 44), qui correspond au point où la température maximale du système est atteinte. Pour comprendre cette figure, reprenons l'équation de la chaleur définie par :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{k}{\rho C_p} \Delta T = \frac{1}{\rho C_p} \frac{\delta \rho_s}{\delta t} \quad (2-42)$$

Au début, durant l'impulsion, il n'y a pas encore de diffusion thermique. La température devient maximale quand l'impulsion a déposé toute son énergie. La diffusion est donc encore faible pendant ce laps de temps. Le terme laplacien ΔT est nul, on a donc un premier terme qui vaut $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho C_p} \frac{\delta \rho_s}{\delta t}$. La variation de la température est donc proportionnelle à la densité de puissance déposée. La température augmente sur l'échelle de temps de l'impulsion. En effet, on a :

$$T - T_0 = \frac{1}{\rho C_p} \int_0^t \frac{\delta \rho_s}{\delta t} dt \quad (2-43)$$

Quand la puissance déposée devient maximale, la température passe par un point d'inflexion. La température devient maximale quand l'impulsion a déposé toute son énergie. Elle forme ensuite un plateau en attendant que la diffusion se déclenche (courbe violette et verte de la Figure 44). D'après l'équation ci-dessus, on a bien une allure de la courbe rouge de $T(t)$ qui représente la dérivée de la courbe violette.

Lorsque la diffusion due aux paramètres de conductivité thermique et de capacité calorifique du matériau devient active, un second terme intervient et vaut $\frac{k}{\rho C_p} \Delta T$. (La température diminue à l'endroit où la diffusion a lieu). Ces deux termes correspondent à deux contributions dans la courbe de l'évolution de la température : l'échauffement et l'évacuation de la chaleur par diffusion. Dans le cas où $D_{th} = 1.10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ces deux contributions sont discernables. Sur la courbe violette de la Figure 44, on voit que l'évacuation de la chaleur par diffusion débute vers $t = 2.10^{-7}\text{s}$. Si on compare cette valeur au temps de diffusion thermique de la chaleur dans la couche, on s'aperçoit qu'il s'agit

de la même valeur.

L'évacuation de la chaleur par diffusion thermique débute donc à $0.2\mu\text{s}$ au niveau de la surface du système. En effet, sur la Figure 44, on observe que la température à la surface commence à diminuer (courbe violette). Ce temps coïncide avec le temps de diffusion de la chaleur sur l'épaisseur de couche qui vaut $0.19\mu\text{s}$. Une fois la chaleur arrivant au niveau de l'interface avec le verre, la chaleur va diffuser. Cela s'explique par la capacité calorifique du verre, plus importante que dans la couche.

En profondeur, dans le système, toujours sur l'axe, on retrouve les deux contributions de l'équation de la chaleur (courbes bleu et jaune sur la Figure 44) : la première provenant de l'absorption directe sur place de la lumière. La deuxième provient de la diffusion de la chaleur des points environnants.

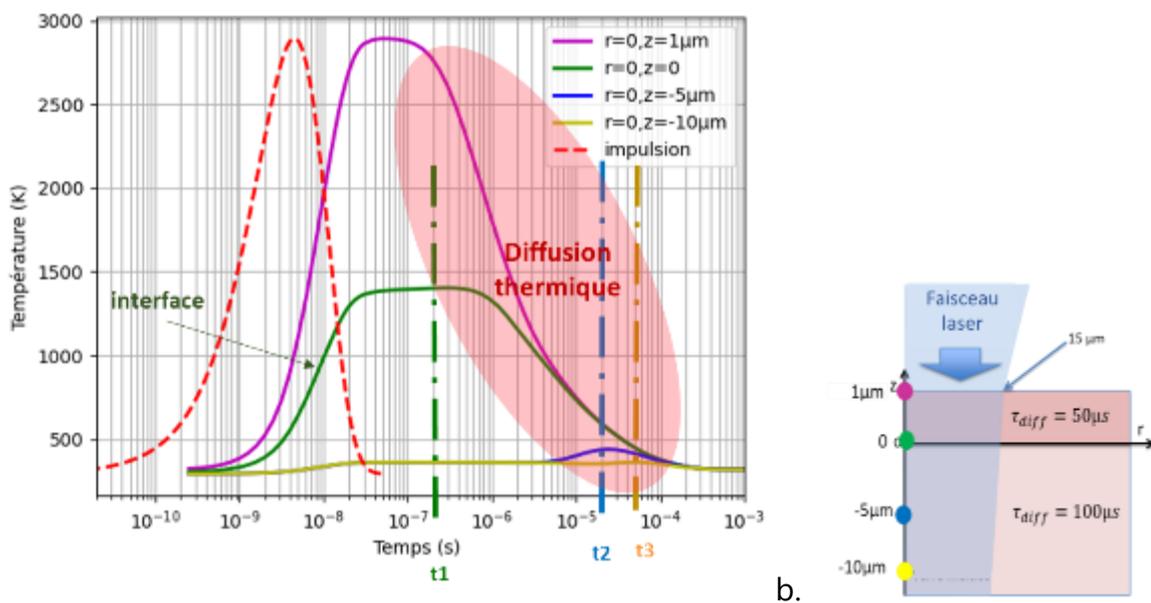


Figure 44 : Evolution de la température sur l'axe central du faisceau en $r=0$, à différentes profondeurs z dans un système de couche mince avec $D_{th} = 1.10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur substrat avec $D_{th} = 5,1.10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ durant un traitement par laser UV @355nm, 2kW, 11ns

Sur la Figure 45 sont représentées des cartographies de flux de chaleur à différents moments caractéristiques : t_1 correspondant à la fin de l'impulsion, t_2 correspond au début de la deuxième structure observable sur l'évolution de température du point à l'interface (courbe verte) et t_3 correspond au début de la structure observable sur l'évolution de la température étudiée au point en profondeur à 5 μm. Pour comprendre les origines de ces structures, nous avons tracé les flux de chaleur qui sont représentés par des flèches noires. Leur taille est proportionnelle à la norme du flux de chaleur en prenant en compte un facteur pour une remise à l'échelle. Ce sont les valeurs au niveau du centre des flèches qui sont prises en compte. On fixe le nombre de flèches horizontales et verticales pour toute cette étude. Les iso-gradients sont représentés par des traits continus de couleurs différentes (on choisit d'en dessiner 5 niveaux), et en arrière-plan est représentée une cartographie de la température allant du beige clair à

un beige plus foncé.

Tous les points sous le laser reçoivent de la chaleur par absorption et en perdent par diffusion. Dans la couche, sur la Figure 45a, on observe, un flux de chaleur majoritairement vertical vers le bas. Les points à l'interface reçoivent donc de la chaleur des points voisins situés au-dessus. Pendant un certain laps de temps, le bilan des flux de chaleur entrant et sortant à cet endroit est nul et constant. C'est ce qui induit le plateau visible au niveau de la surface et de l'interface sur la Figure 44. Au niveau de l'interface, ce laps de temps, où le bilan des flux est très faible (Ceci est dû à une différence du terme $\frac{k}{\rho c_p} \Delta T$ très faible entre la couche et le substrat), est plus long que celui à la surface. En effet, le point en surface ne reçoit de la chaleur que par impulsion puis en perd par diffusion vers le bas, alors que le point à l'interface reçoit de la chaleur du dessus et en cède vers le bas (d'après la direction des flux, Figure 45b) par diffusion. A la fin des plateaux, le terme d'évacuation de chaleur prédomine, la température commence donc à diminuer.

Puis, plus en profondeur ($z < -5 \mu\text{m}$), à t_2 sur la Figure 44, on observe une 3^{ème} structure formée par une légère augmentation de température qui diminue par la suite. La Figure 45c nous permet de comprendre l'origine de cette nouvelle structure à travers la direction des flux de chaleur: elle provient de la chaleur diffusée du dessus.

En procédant ici à l'évaluation du temps de diffusion des différents points étudiés sur la Figure 44, on s'aperçoit que ces temps de diffusion calculés à partir de l'équation (2-5) ($1,3 \cdot 10^{-5}\text{s}$ pour $z = 5 \mu\text{m}$ et $4,9 \cdot 10^{-5}\text{s}$ pour $z = 10 \mu\text{m}$), coïncident avec les vagues de chaleur observables sur la Figure 44, donc au temps t_i . On en déduit donc que ces vagues de chaleur ont pour origine la chaleur diffusée dans le matériau depuis la zone irradiée par l'axe central du faisceau. Plus on progresse en profondeur dans le substrat et plus l'évolution de la température n'est conduite que par la diffusion.

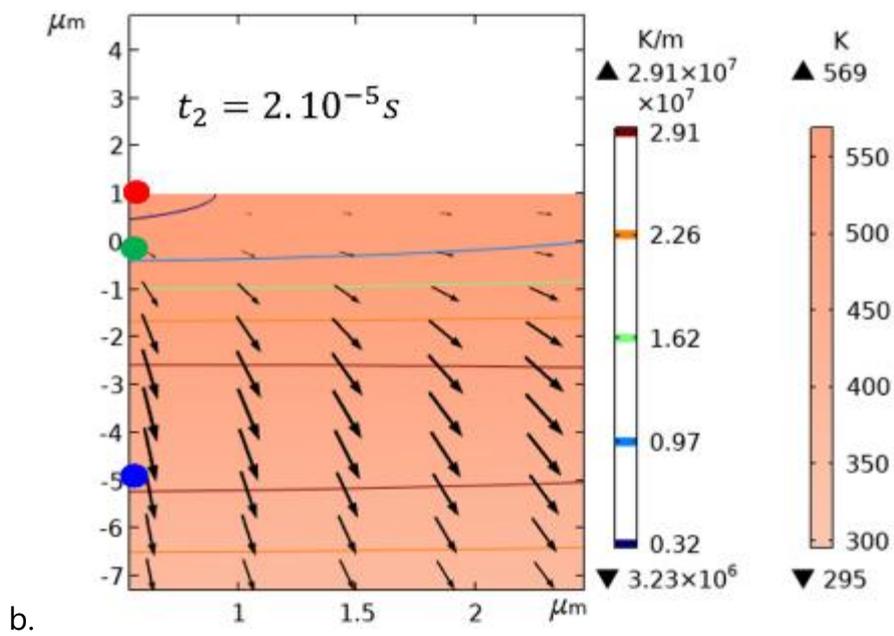
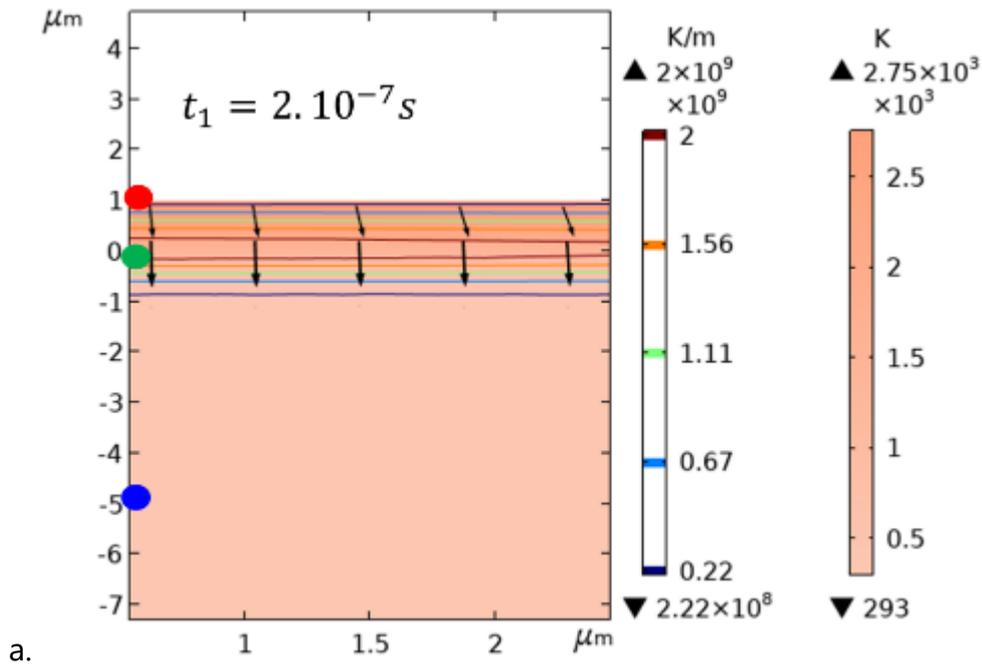
La courbure du profil de température en fonction de z nous renseigne sur le bilan des flux de chaleur. Tant que la courbure est nulle, le terme $\text{div } \vec{j} = k \Delta T = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ est nul et le bilan des flux entrant et sortant est donc nul. C'est ce qui explique une température constante (un plateau).

La Figure 45d, représente le profil en z de température sur l'axe en $r=0$ aux 3 temps t_1 , t_2 et t_3 de la Figure 44. Le gradient de température (visible par la pente du profil de température) est maximal à t_1 au niveau de l'interface. Cette dernière reçoit beaucoup de chaleur des points situés plus en surface, puis à t_2 le gradient s'estompe. C'est ce qui correspond à la fin du plateau de la température à l'interface, sur la Figure 44. A t_3 les flux augmentent en profondeur (Figure 45c).

Quand la courbure est négative, la température diminue et donc les flux sortants sont supérieurs aux flux entrants. La courbe de la température a une pente de moins en moins positive au cours du temps (t_1 , t_2 et t_3). Au début, le point d'inflexion est sur l'interface.

Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

Puis en t_2 et t_3 le point d'inflexion s'est déplacé vers le substrat. La couche évacue de la chaleur vers le substrat où la température augmente.



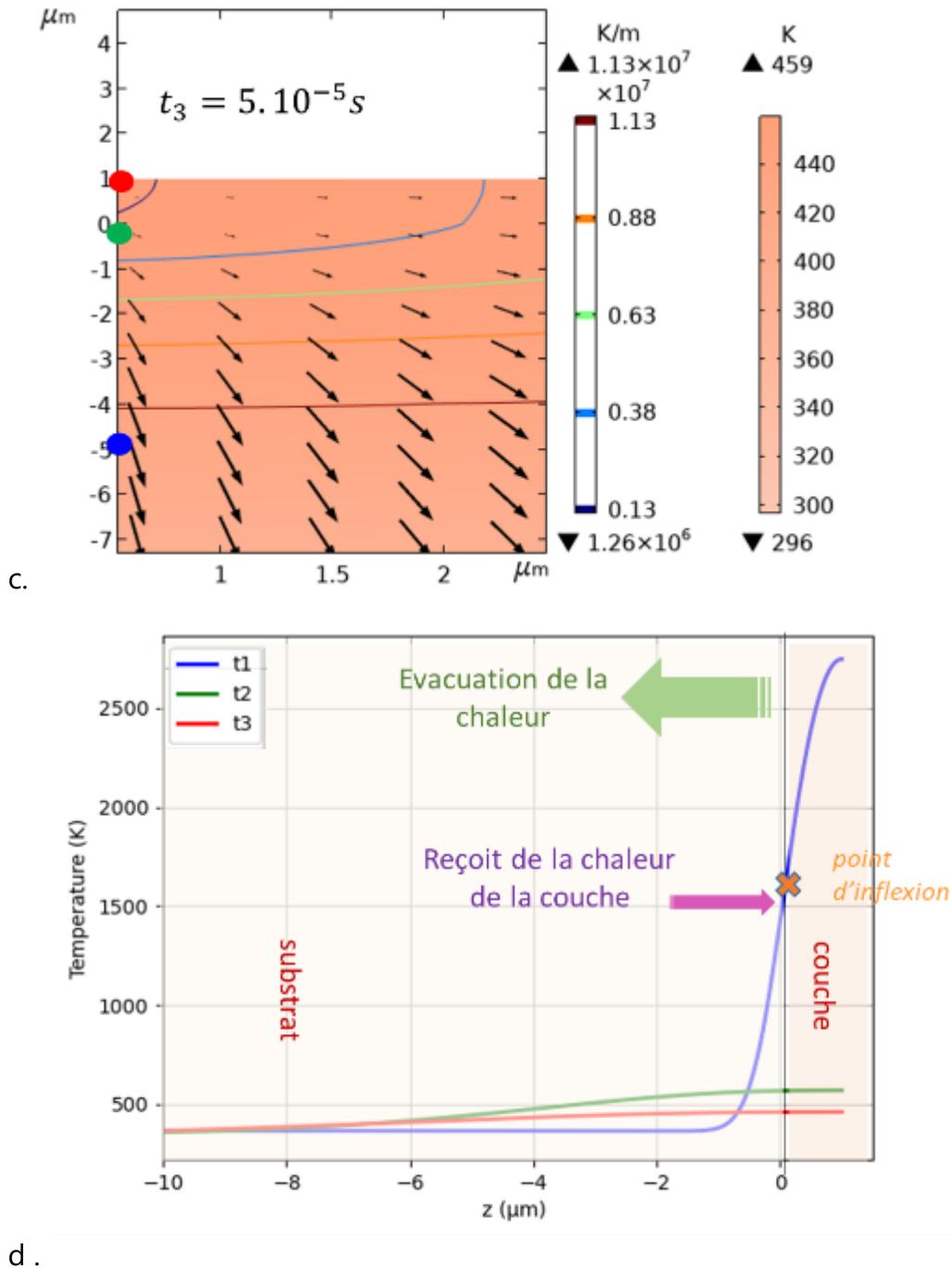


Figure 45: Cartographies des flux thermiques (d'une couche de $1 \mu\text{m}$ avec $D_{th} = 1.10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur substrat après traitement laser $2\text{kW}-11\text{ns}$) à différents temps : a. $t_1=2.10^{-7}\text{s}$, b. $t_2=2.10^{-5}\text{s}$, c. $t_3=5.10^{-5}\text{s}$, d. Profil de température sur l'axe $r=0$ aux 3 temps.

D'après la figure ci-dessous, on note aussi que la profondeur affectée thermiquement au vu de l'analyse de ces courbes est d'une dizaine de microns dans le verre. Le refroidissement de ce volume peut prendre jusqu'à $0.1\mu\text{s}$

- Cas d'une couche avec $D_{th} = 1,8 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$, et un coefficient d'absorption de $47790 cm^{-1}$

Pour un matériau avec un coefficient de diffusivité thermique légèrement plus élevé et un coefficient d'absorption plus important $\alpha_2 = 47790 cm^{-1}$, nous avons obtenu les Figure 46 et Figure 47.

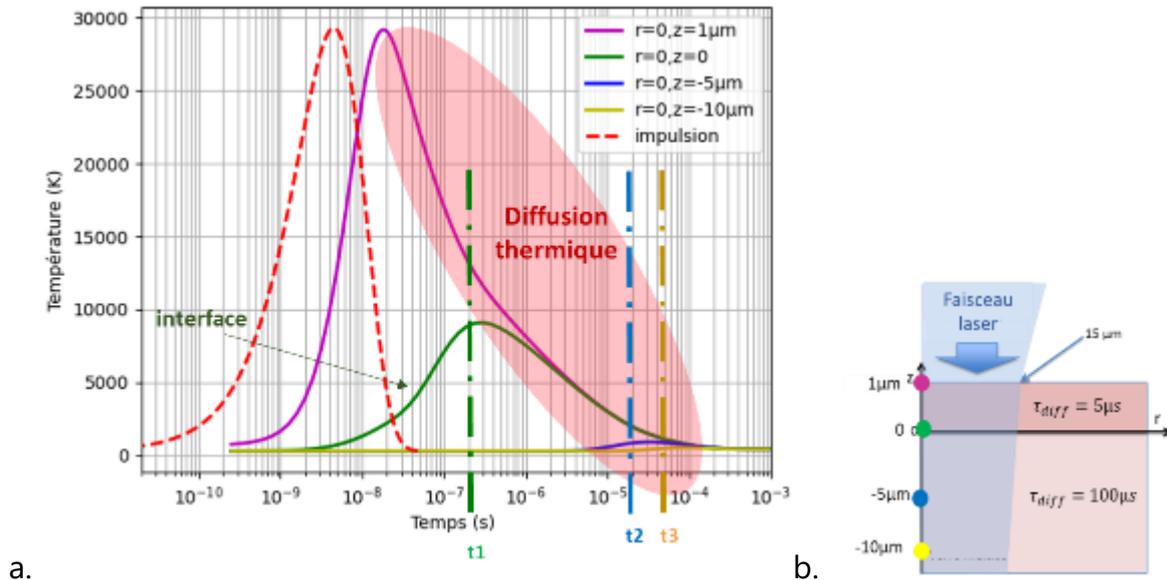


Figure 46 : Evolution de la température sur l'axe central du faisceau en $r=0$, à différentes profondeurs z dans un système de couche mince avec $D_{th} = 1,8 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$ sur substrat avec $\tau_{diff} = 100\mu s$ durant un traitement par laser UV @355nm, 2kW, 11ns

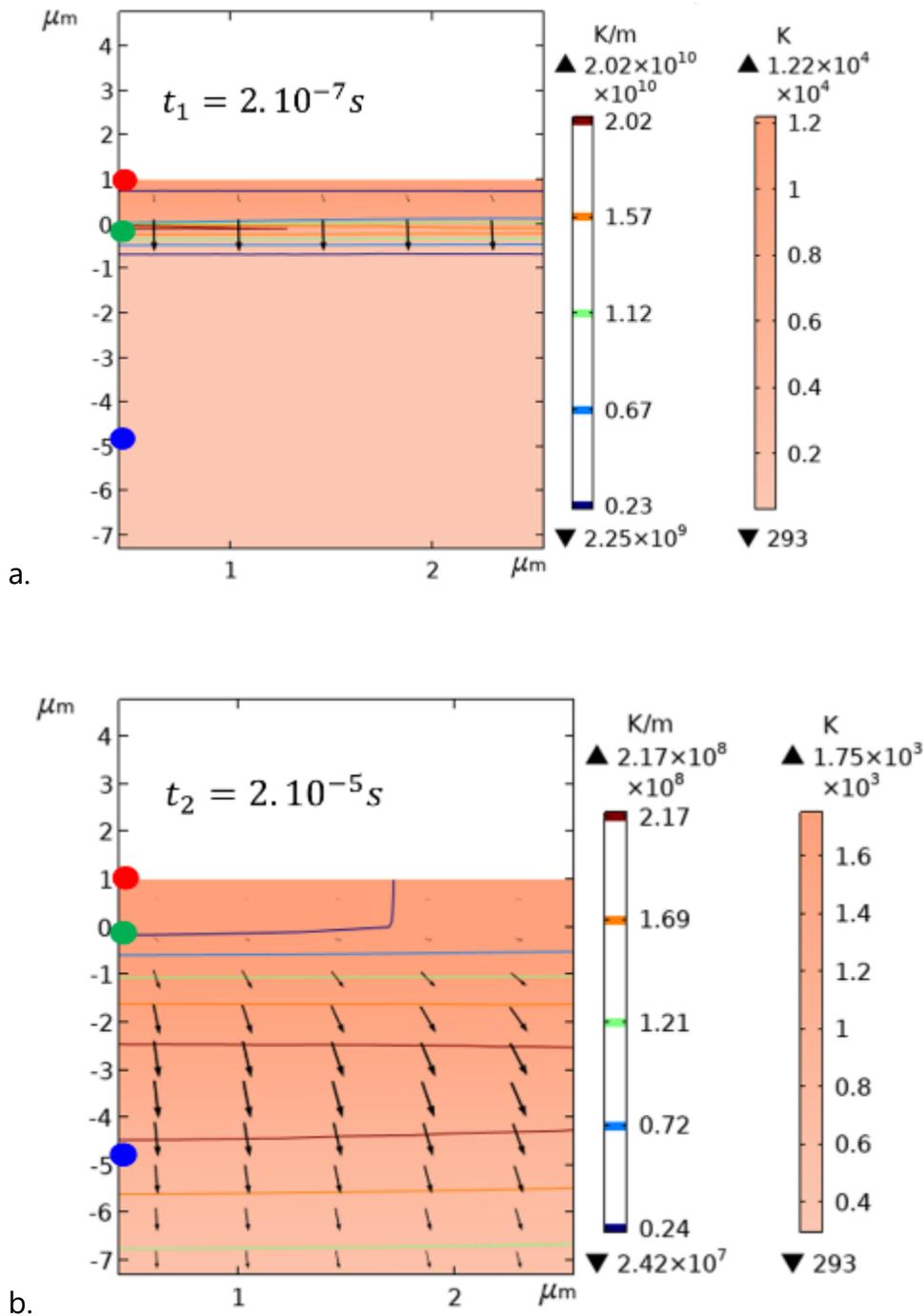
La première remarque que l'on peut faire à partir de la Figure 46, étant que la contribution directe n'est pas observable dans le substrat contrairement au cas précédent étudié. Cela s'explique par la différence de longueur d'absorption. Pour cette couche on a $l_2 = \frac{1}{\alpha_2} = 0.21\mu m$. La plus grosse partie de la lumière est donc absorbée dans la couche (86% sur $0.42\mu m$). Il ne reste ainsi que peu de lumière qui arrive au substrat.

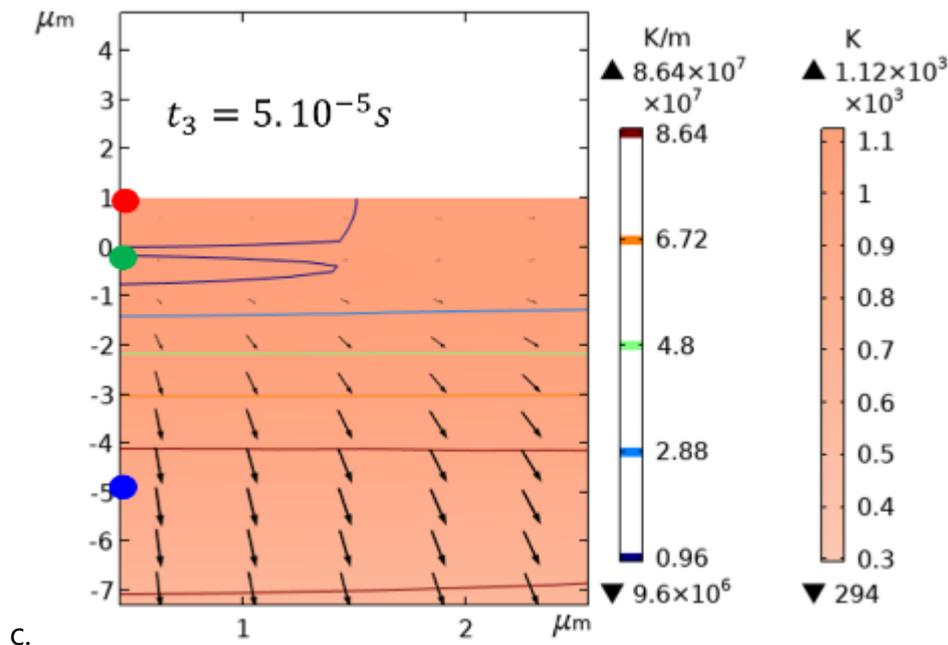
Les deux contributions d'absorption de la chaleur et de diffusion thermique sont confondues dans le temps. D'après les estimations précédentes, en supposant leur transférabilité à ce cas, la diffusion de la chaleur dans toute l'épaisseur de couche est de $0.14\mu s$. Sur la Figure 46, à ce temps, on observe l'apparition d'une augmentation de la température à l'interface. En revanche, au niveau de la surface, la température est déjà en pleine diminution.

Pour un tel matériau, la diffusion commence très rapidement, un peu avant que l'impulsion soit terminée : ceci est observable sur la Figure 46, où le maximum de température est atteint avant la fin de l'impulsion. Il y a donc perte de chaleur à la fin de l'impulsion par diffusion. Les deux termes de l'équation de Fourier se traduisent donc par deux contributions qui se superposent dans le temps seulement pendant l'impulsion.

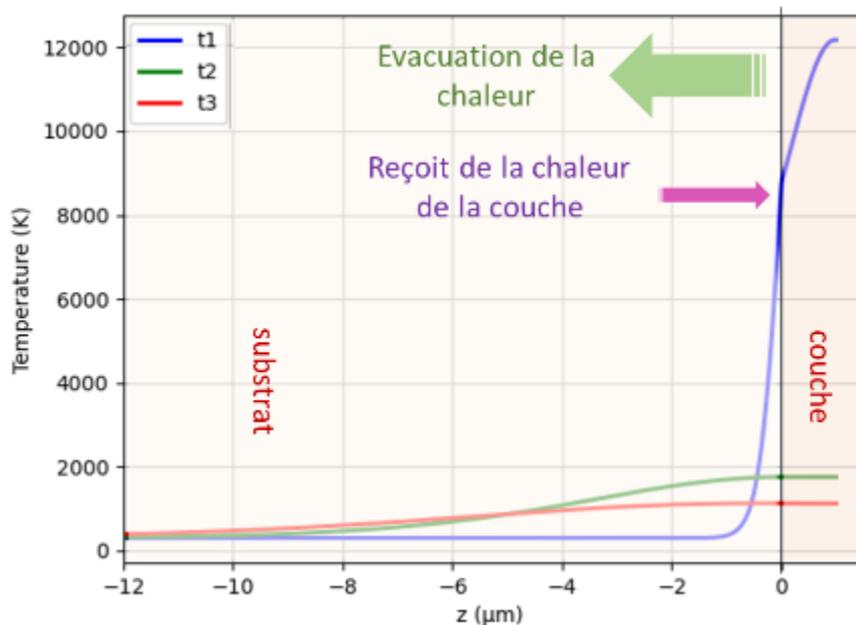
Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

L'augmentation de température imprimée par l'absorption est limitée par le mécanisme de diffusion thermique même à la surface, visible par le fait que le maximum de température est atteint avant la fin de l'impulsion. Cela accélère aussi la chute de température. Comme le cas précédent, on observe d'abord le flux de chaleur au temps t_1 , t_2 et t_3 , défini sur la Figure 46, sur la Figure 47a-b. A t_1 , on observe un flux vertical concentré au niveau de l'interface ($z=0$), et des flux de directions différentes dans l'espace en fonction du temps (t_2 et t_3), toujours vers le bas.





c.



d.

Figure 47: Cartographies des flux thermiques (d'une couche de $1 \mu\text{m}$ avec $D_{th} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur substrat après traitement laser $2\text{kW}-11\text{ns}$) à différents temps : a. $t = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, b. $t = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, c. $t = 6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, d. Profil de température sur l'axe $r=0$ aux 3 temps.

La Figure 47d représente le profil de température sur l'axe en $r=0$ aux 3 temps étudiés. En comparant cette figure à la Figure 45d, on observe que l'évolution de la température sur l'axe $r=0$ est segmentée. Cela s'explique par la différence de paramètres physico-chimique entre la couche et le substrat. On note en particulier, la grande différence du coefficient d'absorption entre les deux zones.

Dans le premier cas, nous avons $I_1 \gg e$, la chaleur est donc absorbée en faible quantité dans la couche puis dans le substrat alors que dans l'autre cas ou $I_2 \ll e$ la chaleur est

absorbée majoritairement (86%) dans la couche (notamment sur les 400 premiers nanomètres). C'est ce qui explique bien que la contribution directe n'est pas visible dans le substrat à cause de cette absorption par la couche.

Sur la Figure 47d, on observe que la courbe de température à t_3 est constante dans la couche, cela se traduit par la présence d'une isotherme suivant z , sur l'axe central à ce temps. Plus généralement dans le volume, une partie du substrat a une température qui augmente (quand $T_{t1} < T_{t2}$) puis diminue (quand $T_{t2} > T_{t3}$).

Dans la partie suivante, nous nous intéressons maintenant, à ce qui se passe dans la zone sous le faisceau suivant le rayon et dans le système.

❖ **Interprétation de l'évolution de la température suivant le rayon dans le faisceau**

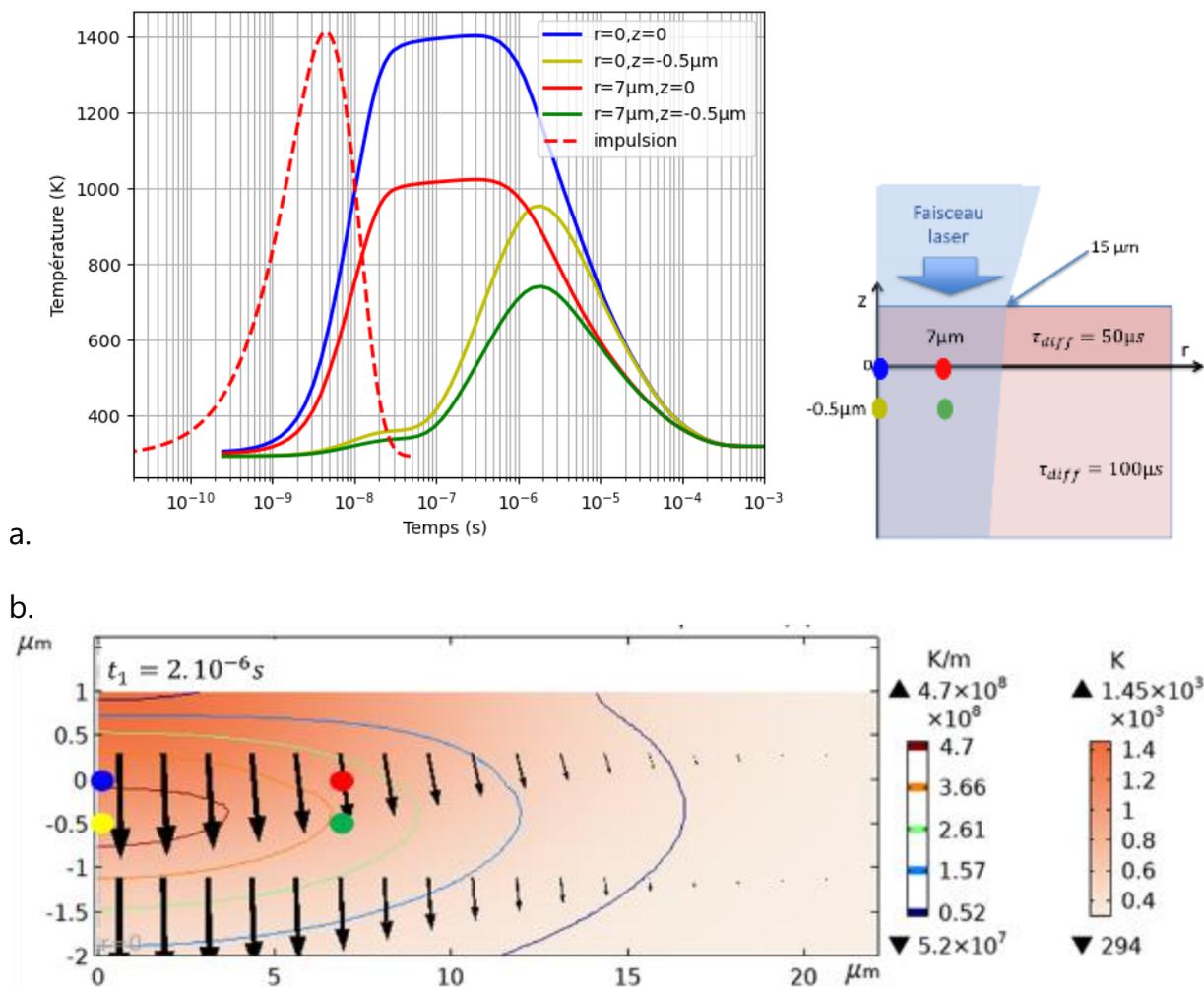
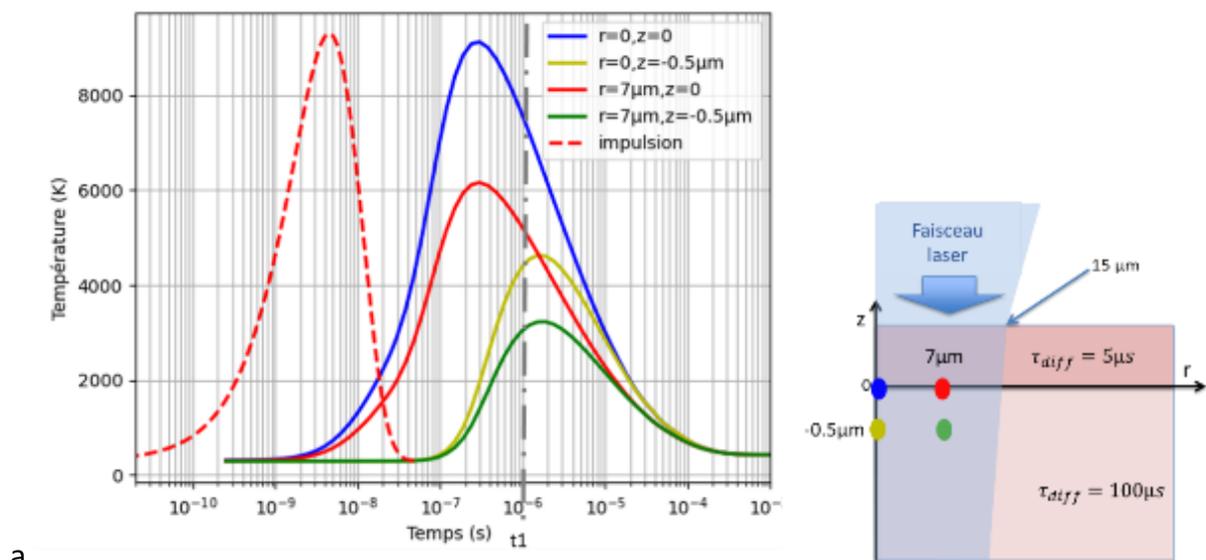


Figure 48 : a. Evolution de la température à différents points dans le faisceau dans un

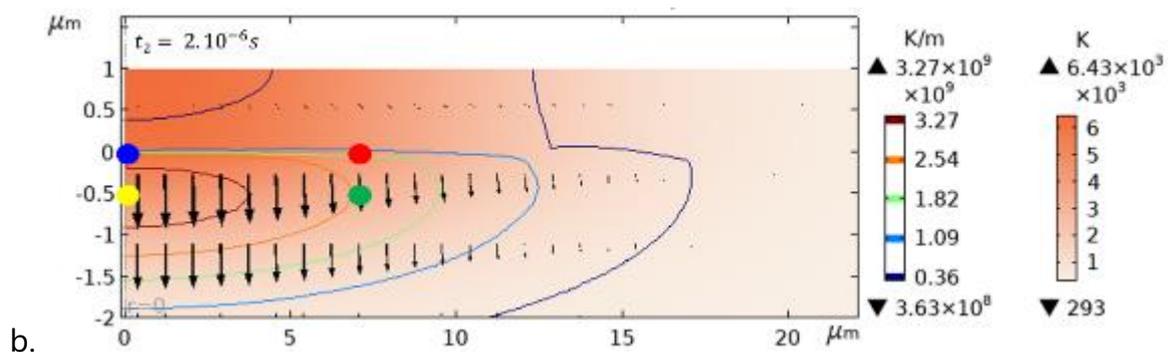
Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

ystème de couche mince avec $D_{th} = 1.10^{-6} m^2.s^{-1}$ sur substrat avec $\tau_{diff} = 100\mu s$ durant et après un traitement par laser @355nm, 1kW, 11ns, b. Cartographie des flux de chaleurs thermiques à $t_1 = 2.10^{-6}s$

La Figure 48a représente les courbes d'évolution de température en différents points du système marqué. Sur la Figure 48b, une cartographie du flux thermique est représentée, à un instant t_1 , choisi pour comprendre l'origine des deuxièmes contributions de l'évolution de la température sur la Figure 48a. Au niveau de l'interface (courbe bleue et rouge), on retrouve les deux contributions décrites précédemment : une, due à l'absorption directe lors de l'irradiation et la seconde, due à la vague de chaleur qui se propage depuis la couche. Pour ces deux courbes, on observe un plateau. Ceci est expliqué, comme précédemment, par un bilan des flux thermiques nul durant un laps de temps. Pour les deux points étudiés jaune et vert, plus en profondeur ($z = -0.5 \mu m$), deux parties de la courbe sont discernables : la première correspond à une augmentation de la température due à l'absorption directe de la chaleur provenant de l'irradiation. La seconde partie correspond à une augmentation due cette fois-ci à la diffusion de la chaleur provenant de la couche, et enfin une diminution de la chaleur due à la diffusion thermique. Sur la cartographie de la Figure 48b, les flux de chaleur sont bien verticaux, la chaleur diffuse donc verticalement. Le maximum de température se situe à la surface (aussi observable sur la Figure 45a-c). Le front de chaleur défini par le maximum du gradient de température se déplace en profondeur.



a.



b.

Figure 49 : a. Evolution de la température à différents points dans le faisceau dans un système de couche mince avec $D_{th} = 1,8.10^{-6} m^2.s^{-1}$ sur substrat avec $\tau_{diff} = 100\mu s$ durant et après un traitement par laser @355nm, 1kW, 11ns, b. Cartographie des flux de chaleurs thermiques à $t=2.10^{-6}s$

Nous nous intéressons maintenant à la forme normalisée de la température. Les observations qui suivent sont identiques quelle que soit la couche (Figure 50) : à l'interface ($r=0, z=0$) : l'augmentation de la température au centre du faisceau et celui à l'interface à une distance $r/2$ du centre du faisceau (respectivement la courbe rouge et bleu) sont très similaires. Une augmentation identique de la température normalisée est observée mais un léger décalage concernant le refroidissement est notable. La température diminue plus rapidement au centre du faisceau qu'à $r/2$ du centre. De même, pour les points plus en profondeur dans le substrat, l'augmentation de la température au centre du faisceau et celui à une distance $r/2$ du centre du faisceau (respectivement la courbe jaune et rouge) sont identiques. On note cependant un léger décalage de la température lors du refroidissement.

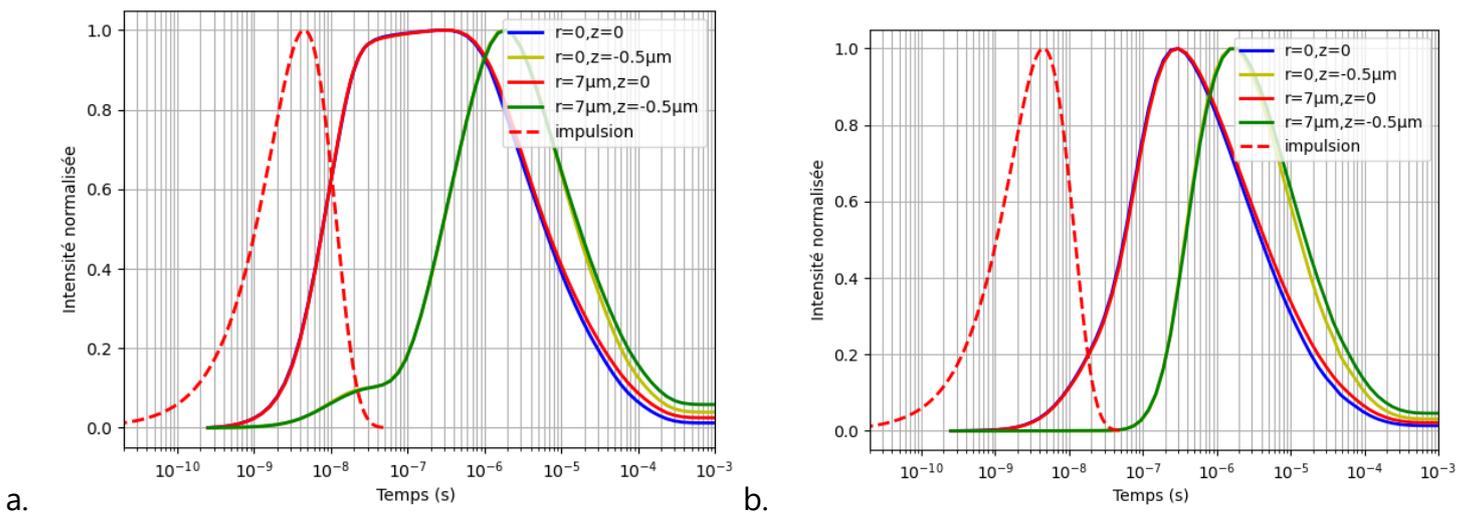


Figure 50 : Evolution de la température normalisée à différents points dans le faisceau durant et après un traitement par laser @355nm, 1kW, 11ns dans un système de couche mince avec a. $D_{th} = 1.10^{-6} m^2.s^{-1}$ sur substrat avec $\tau_{diff} = 100\mu s$ b. $D_{th} = 1,8.10^{-6} m^2.s^{-1}$ sur substrat avec $\tau_{diff} = 100\mu s$

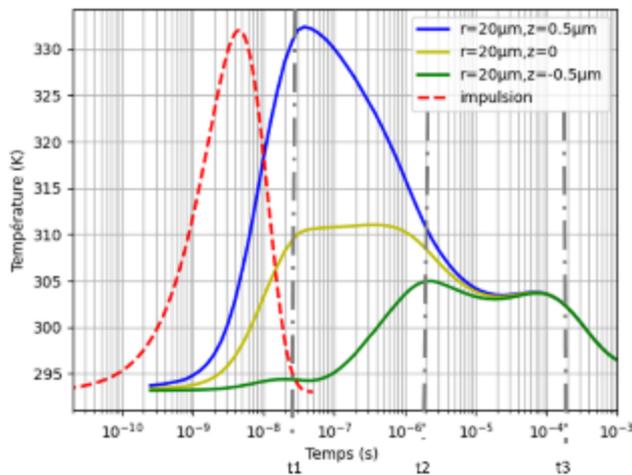
On peut donc en conclure que seul z intervient dans la définition de la forme de la courbe et cela quel que soit le D_{th} et le α (pour ces r considérées et matériaux considérés). Ceci résulte du fait que les flux sont verticaux dans cette zone.

❖ **Interprétation de l'évolution de la température suivant la profondeur hors faisceau**

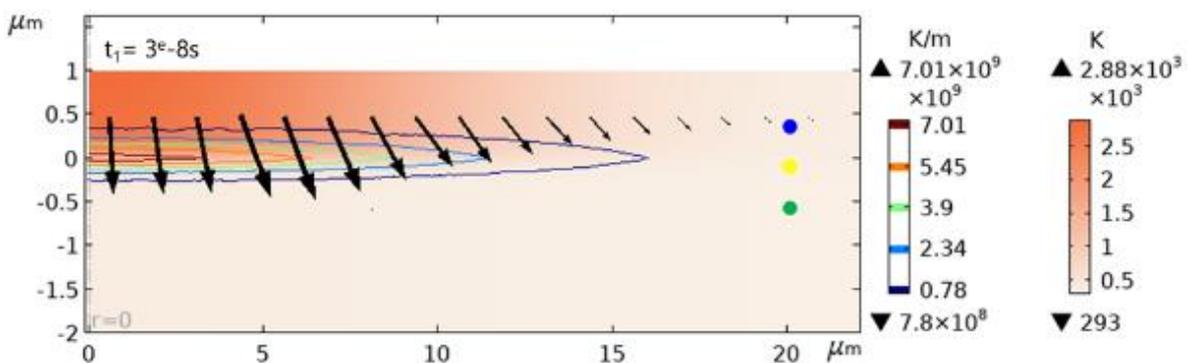
Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

Notre intérêt se porte maintenant sur ce qui se passe à l'extérieur du faisceau en 3 points sur l'axe $r=20\ \mu\text{m}$ et à des profondeurs de $z=0.5$, $z=0$ et $z=-0.5\ \mu\text{m}$. La Figure 51a représente l'évolution de température à ces points. Trois vagues de chaleur sont distinguables. Pour comprendre l'origine de ces vagues de chaleur, nous avons étudié des cartographies de gradient de température à différents temps. Le choix de ces temps correspond à la fin de l'impulsion $t=30\text{ns}$, à un temps $t=1\ \mu\text{s}$ où la maximum d'une deuxième contribution est observable (en vert) et au temps correspondant au temps de diffusion de la chaleur à $r=20\ \mu\text{m}$ (Figure 51b-d).

On remarque sur la Figure 51a que la 3^{ème} vague de chaleur a lieu au même moment pour les 3 points étudiés. Pour comprendre l'origine de cette contribution, nous avons étudié les flux de chaleur au temps t_3 où elle intervient, (Figure 51d). Les flux sont majoritairement horizontaux dans la zone étudiée (où il y a les points). Nous pouvons donc en déduire que cette dernière est indépendante de la profondeur z , près de l'interface, et proviendrait d'un flux venant de l'axe central d'irradiation du faisceau laser.



a.



b.

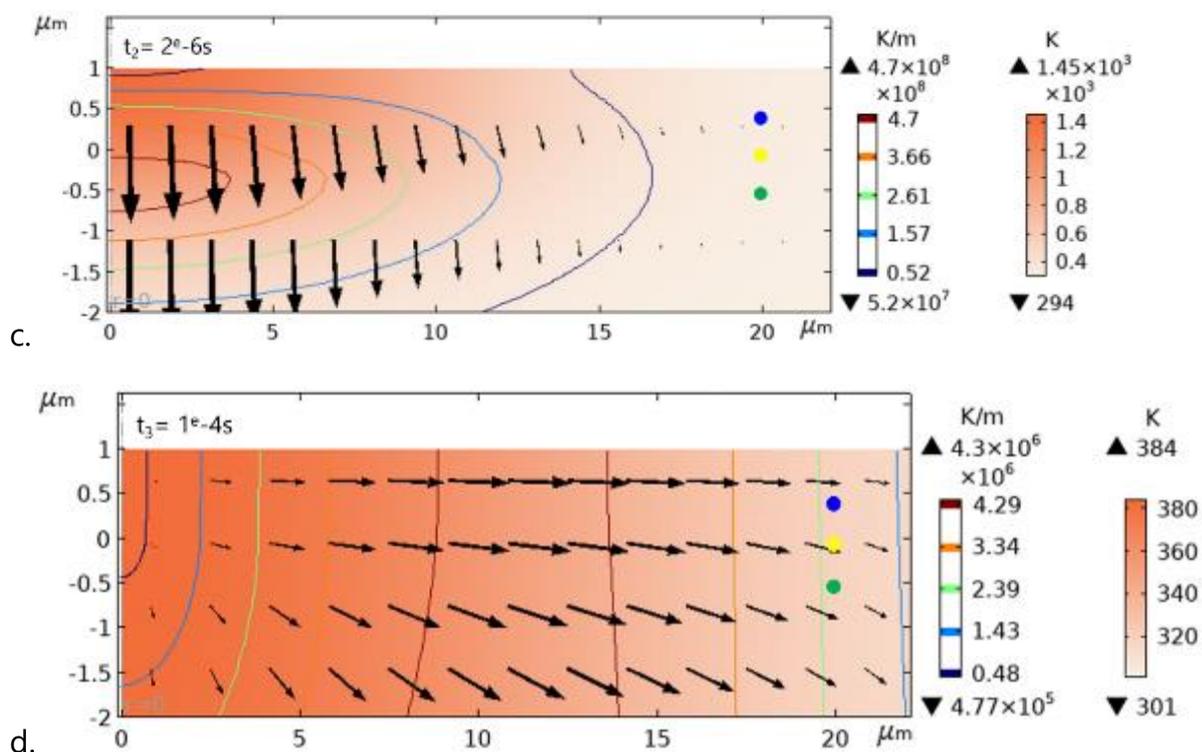


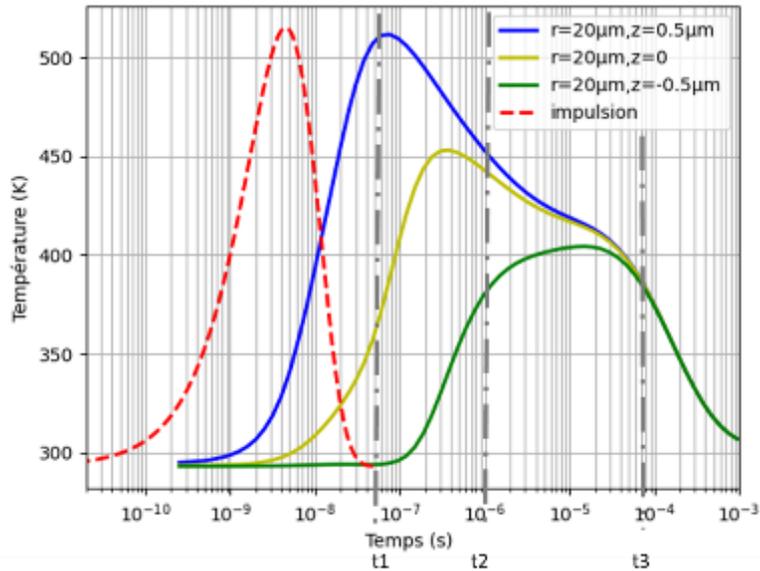
Figure 51 : a. Evolution de la température à différents points hors faisceau dans un système de couche mince avec $D_{th} = 1.10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur substrat avec $\tau_{diff} = 100 \mu\text{s}$ durant et après un traitement par laser @355nm, 1kW, 11ns, b. Cartographie des flux de chaleurs thermiques à $t_1=3.10^{-8}\text{s}$, c. $t_2=2.10^{-6}\text{s}$, d. $t_3=2.10^{-4}\text{s}$

On retrouve la première contribution de chauffage direct vers $20 \mu\text{m}$ à t_1 , car il s'agit de l'extrémité du faisceau défini par une gaussienne à $1/e^2$ avec un rayon de $15 \mu\text{m}$. Il y a donc encore quelques pourcentages de lumière à la fin de ce rayon du faisceau. On observe ensuite une contribution de la diffusion comme observé précédemment (vers t_2). Elle résulte d'un flux thermique vertical. Pour la 3^{ème} vague, elle est produite par un flux horizontal non négligeable. Les deux contributions sont séparées. En effet, au début (t_2) la couche est la seule source de chauffage de tout le système, alors qu'ensuite (t_3) c'est le verre immédiatement sous la couche qui devient la source principale.

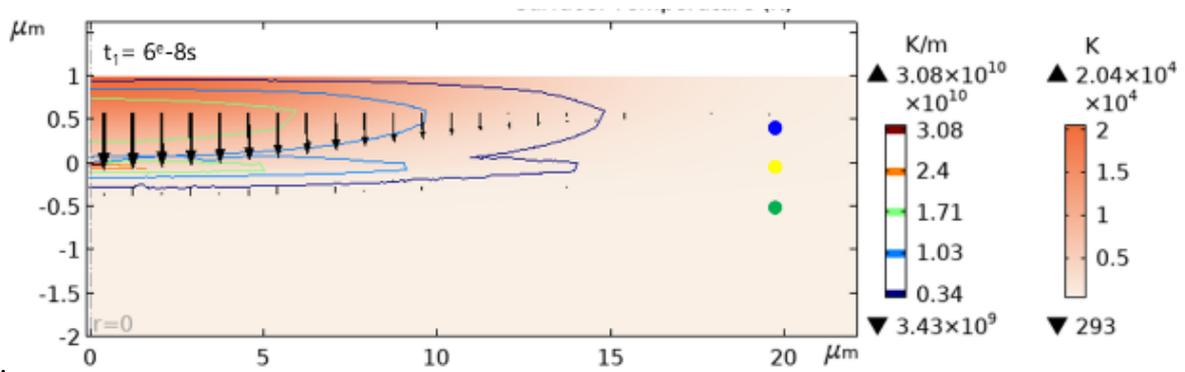
Le front de chaleur (défini par le maximum du gradient de température) se décale en profondeur. La température maximale reste toujours à la surface, quel que soit le temps. Le point d'inflexion définit le front. La température maximale ne s'affiche plus là où le gradient est maximal car sous le faisceau cette onde est superposée à un gradient de température imposé par l'absorption directe. Nous pouvons donc aussi parler d'onde. (Lax)

De la même manière, nous avons étudié notre deuxième système. On retrouve le même nombre de contributions que dans le cas précédent (Figure 52a).

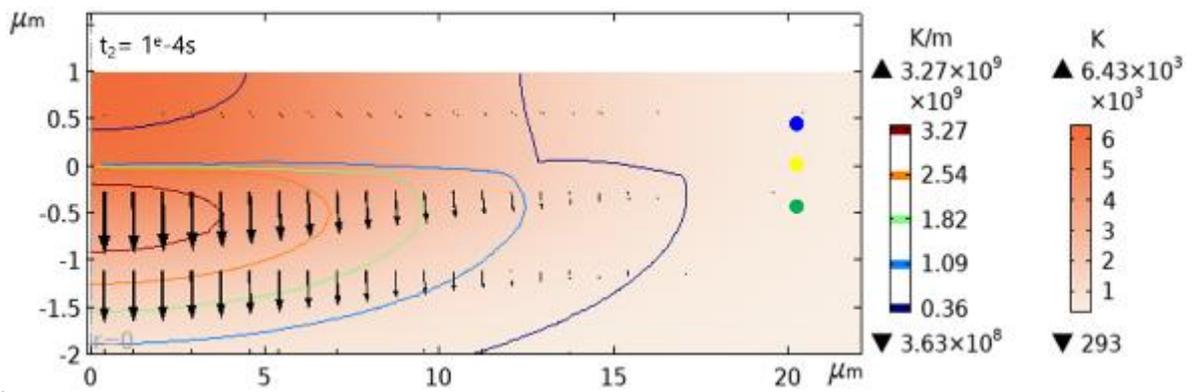
Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation



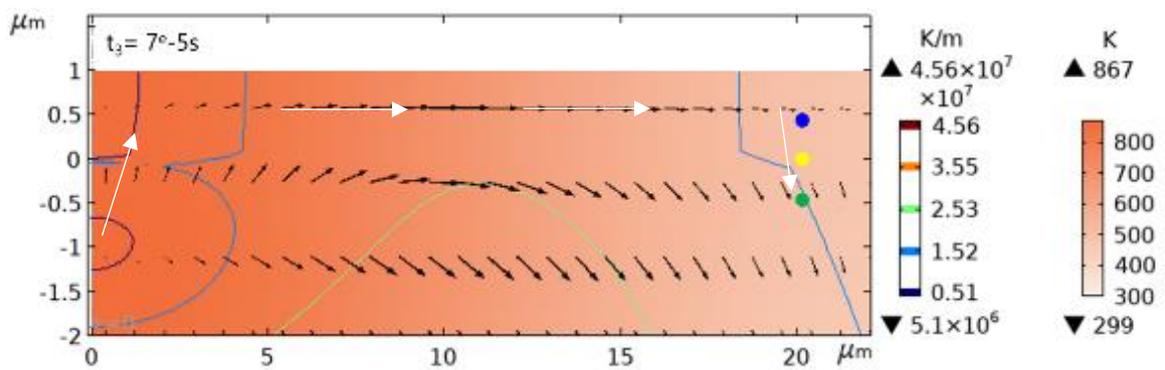
a.



b.



c.



d.

Figure 52 : a. Evolution de la température à différents points hors faisceau dans un système de couche mince avec $D_{th} = 1,8.10^{-6} m^2.s^{-1}$ sur substrat avec $\tau_{diff} = 100\mu s$ durant et après un traitement par laser @355nm, 1kW, 11ns, b. Cartographie des flux de chaleurs thermiques à $t_1=6.10^{-8}s$, c. $t_2=2.10^{-6}s$, d. $t_3=7.10^{-5}s$

On remarque qu'il y a deux maximums en gradient en profondeur (Figure 52b). En effet les deux couches présentent des paramètres physico-chimiques différents. On peut ainsi expliquer le fort gradient de température à l'interface. La conductivité étant très importante dans la couche, on observe aussi un maximum dans la couche.

Au temps t_2 , (Figure 52c), la diffusion de la chaleur est en z. Par comparaison avec le cas précédent, on peut supposer que la 3^{ème} vague de chaleur observable est de nouveau indépendante de la valeur de z. Or, sur la cartographie de gradient de température au temps t_3 , on peut voir que à $r=20 \mu m$, le flux de chaleur est majoritairement vertical. C'est l'opposé même de ce que nous avons observé pour le cas précédent. Pour mieux comprendre ce cas, il est nécessaire de visualiser les flux au cours du temps. Au début, la lumière est absorbée sur la demi-couche (les 400 premiers nanomètres). La température maximale est à la surface. Le terme de stockage d'énergie ρC_p est beaucoup plus élevé dans cette couche que la première (facteur 4).

La chaleur diffuse plus lentement dans le substrat par des flux verticaux. On remarque que ces flux sont plus importants au cours du temps en profondeur z. La température augmente donc dans le substrat et diminue dans la couche. Le maximum de température se déplace au cours du temps, allant de la couche vers le substrat sur l'axe central puis reste fixe, formant ainsi un point chaud. Il va ensuite diffuser dans toutes les directions.

Lorsque l'on dépose de l'énergie à la surface, la chaleur est absorbée dans la couche et s'y disperse du fait notamment de la valeur élevée de la conductivité. Puis dans un second temps, elle diffuse dans le substrat (flux verticaux). Le point chaud se déplace de la couche vers le substrat par diffusion. Les flux de chaleur qui par définition partent du point chaud se déplacent et changent de direction dans la couche.

La chaleur prend le chemin le plus rapide pour arriver au point en $r=20 \mu m$. Dans ce cas étudié, ce chemin est représenté par des flèches blanches sur la Figure 52. En effet, si on calcule le taux de diffusion thermique entre le points chaud à $r=0 z=-1 \mu m$ et le point à $r=20 \mu m$ et $z=-1 \mu m$, en imaginant une propagation horizontale de la chaleur dans le verre, (on obtient un temps de diffusion de $1.9.10^{-4}s$). En comparant ce temps à celui de la diffusion de la chaleur en suivant les flèches blanches, (on obtient un temps de diffusion de $6.2.10^{-5}s$), on s'aperçoit qu'effectivement le chemin suivi par la chaleur est certes plus long en terme de distance mais plus rapide en terme de temps de diffusion. Ceci est dû à la conductivité élevée de la couche.

Les flux de chaleur adoptent une direction radiale ayant pour centre le maximum de température. La chaleur reçue en $r=20 \mu m$ à $7.10^{-5}s$ provient donc de ce maximum de température, en passant par la couche (voir flèche blanche sur Figure 52), avec un temps

t correspondant au retard de la chaleur pour parcourir la vingtaine de microns. Les 3 points sont séparés que de $0.5 \mu\text{m}$, mais cela n'est pas visible en terme de retard pour recevoir la chaleur ($z = \pm 0.5 \mu\text{m} < r = 20 \mu\text{m}$ et les temps de diffusion entre ces 3 points sont très proches) sur la Figure 52a. La dernière vague de chaleur est observée à un temps correspondant au retard de la chaleur pour parcourir la distance entre l'axe et ce point, soit $20 \mu\text{m}$. Les trois dernières vagues de chaleur reçues par les points situés à des z différents sont donc superposables.

Pour conclure, la première vague de chaleur provient d'une absorption directe du laser lors de l'irradiation. La seconde vague de chaleur correspond à une diffusion verticale de la chaleur et la 3^{ème} vague de chaleur correspond à une diffusion de la chaleur provenant de l'axe central suivant un chemin différent selon le temps τ_{diff} , la conductivité k et le terme de stockage d'énergie ρC_p .

Lorsque l'on parle d'onde de chaleur, le maximum de température se déplace dans l'espace. Ce maximum de température pourrait permettre de maintenir la couche chaude plus longtemps, en ayant d'abord comme source de chaleur le faisceau laser puis le substrat.

Ce type de simulation pourrait donc être utilisé pour savoir si le dépôt de chaleur conduit à la formation d'un front, d'un point chaud ou d'une onde et où se situerait le maximum de température.

2.2.1.4.2 Comportement de la forme de la courbe de température en un point en faisant varier les paramètres du laser

Dans cette section, nous nous intéressons à la modification ou non de la forme de l'évolution de la température lorsque l'on change les paramètres du faisceau laser : sa puissance P , sa durée d'impulsion τ , et l'effet de ces deux paramètres en gardant une énergie d'impulsion E_p constante. Les systèmes étudiés sont les mêmes que précédemment. La température étudiée correspond au point central du faisceau d'irradiation laser à la surface de l'échantillon.

❖ Effet de la puissance sur les courbes d'évolution de température

Pour étudier l'effet de la puissance sur la forme de la courbe d'évolution de température, il est nécessaire de faire une comparaison de courbes normalisées. Dans un premier temps, nous avons étudié la courbe d'évolution de température à la surface du système au centre de l'irradiation ($r=0, z=0$) dans le système composé d'une couche de silice avec une durée d'impulsion fixe de 11ns et une puissance qui varie : 0,02kW, 0,1kW, et 0,2kW (Figure 53).

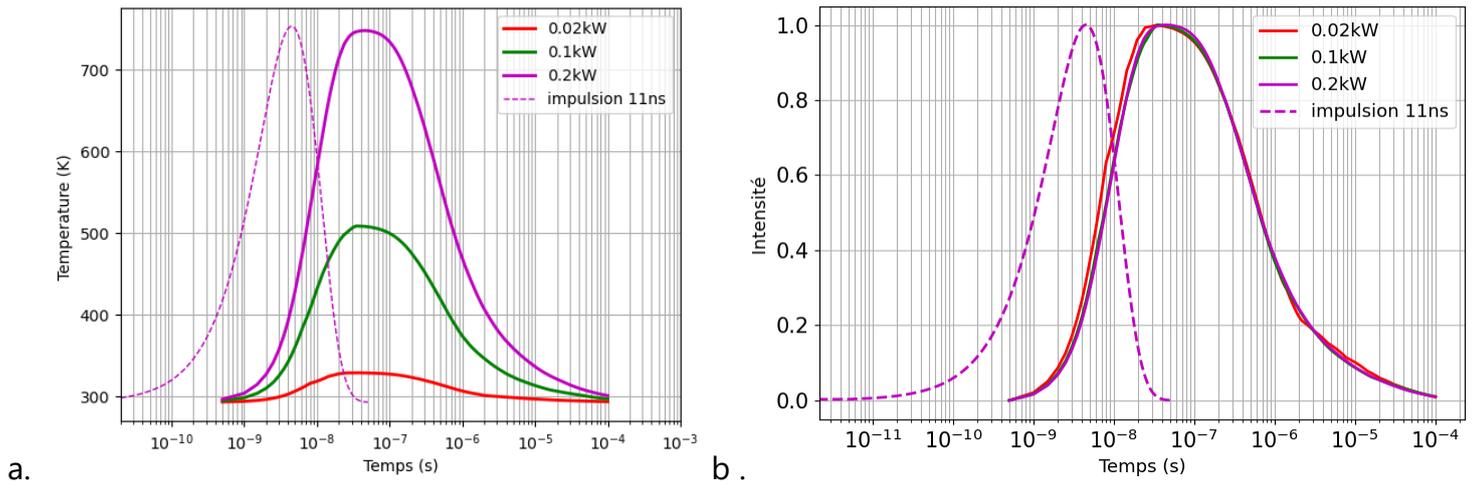


Figure 53 : Evolution de température à la surface d'un échantillon d'une couche ($1 \mu\text{m}$) avec $D_{th} = 1.10^{-6} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ sur substrat en $r=0$ lors d'une irradiation d'une durée d'impulsion de 11ns et une puissance qui varie a. valeur de température de la simulation b. valeur de la température normalisée

Sur la Figure 53b, on peut voir que la forme des courbes est similaire quelle que soit la puissance. La puissance n'a pas de rôle dans l'allure de l'évolution de la température avec une durée d'impulsion identique. Elle a donc un effet uniquement sur les valeurs de températures atteintes.

De même nous avons fait la même étude avec la seconde couche ($\tau_{diff} = 50\mu\text{s}$). La Figure 54 représente ce cas. On constate la même conclusion que pour le matériau précédent. La puissance n'a donc pas de rôle sur la forme de la courbe d'évolution de température quel que soit le matériau. Pour rappel, l'augmentation de température est calculée à partir de l'équation de Fourier qui est une équation linéaire. Les solutions de la température doivent donc être aussi linéaire en fonction de la puissance. C'est bien ce qui est observé sur la Figure 53. Cela permet donc de vérifier notre calcul numérique.

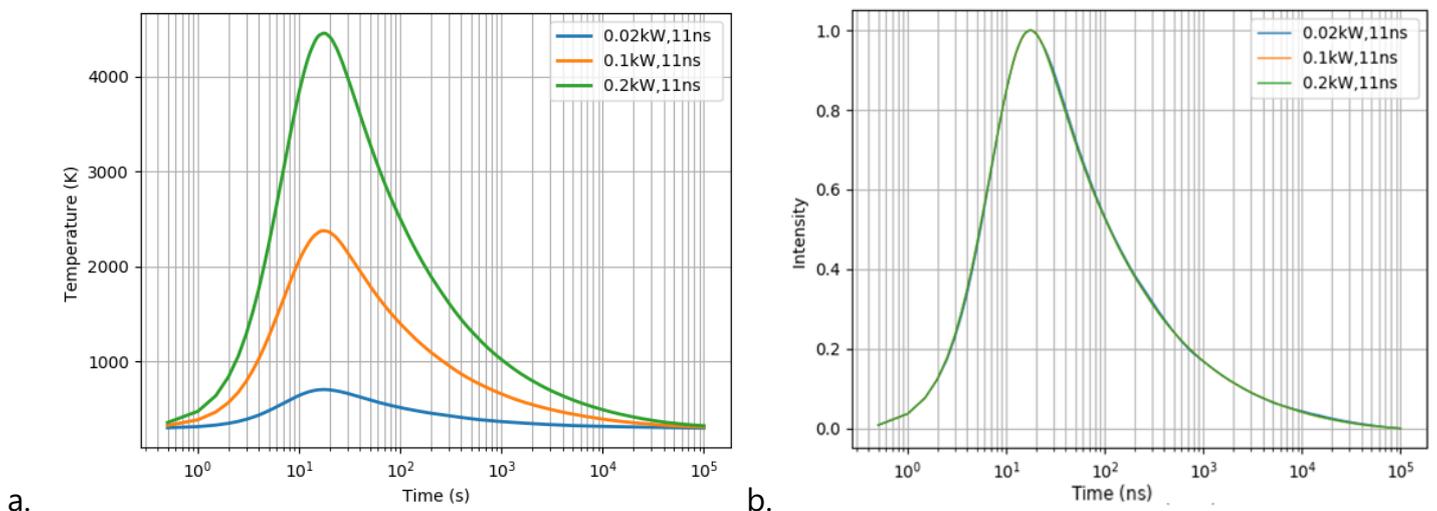


Figure 54 : Evolution de température à la surface d'un échantillon d'une couche ($z=1 \mu\text{m}$) avec $D_{th} = 1,8.10^{-6} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ sur substrat en $r=0$ lors d'une irradiation d'une durée

d'impulsion de 11ns et une puissance qui varie a. Valeur de température de la simulation
 b. valeur de la température normalisée

L'étude suivante est du même type en faisant varier cette fois-ci la durée d'impulsion.

❖ Effet de la durée d'impulsion sur les courbes d'évolution de température

Dans la Figure 55 est représentée l'évolution de la température toujours au point à la surface en $r=0$ et $z=0$, pour le cas d'une couche dont $D_{th} = 1.10^{-6} m^2.s^{-1}$ et sur la Figure 56, le cas d'une couche dont $D_{th} = 1,8.10^{-6} m^2.s^{-1}$. Les durées d'impulsions étudiées dans cette section sont 5.5ns, 11ns, et 14ns avec une puissance fixe de 0,2kW.

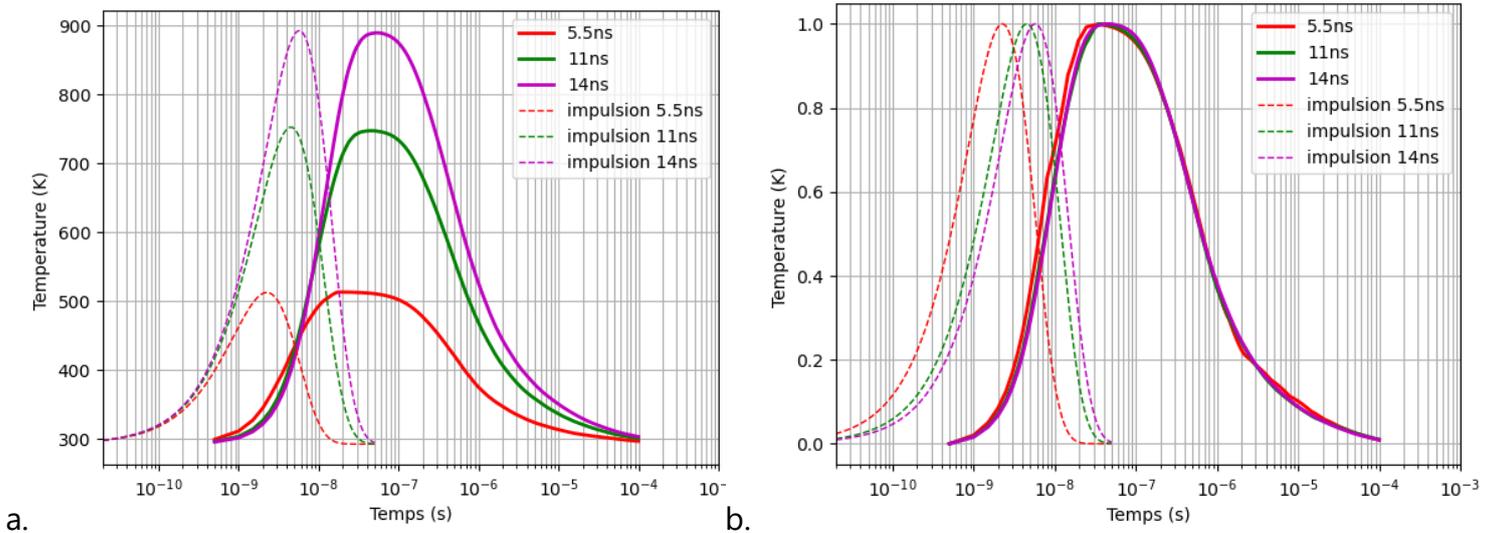


Figure 55 : Evolution de température à la surface d'une couche dont $D_{th} = 1.10^{-6} m^2.s^{-1}$ sur substrat en $r=0, z=0$ avec une irradiation d'une puissance constante de 0,2kW et une durée d'impulsion qui varie a. Valeur de température de la simulation b. valeur de la température normalisée

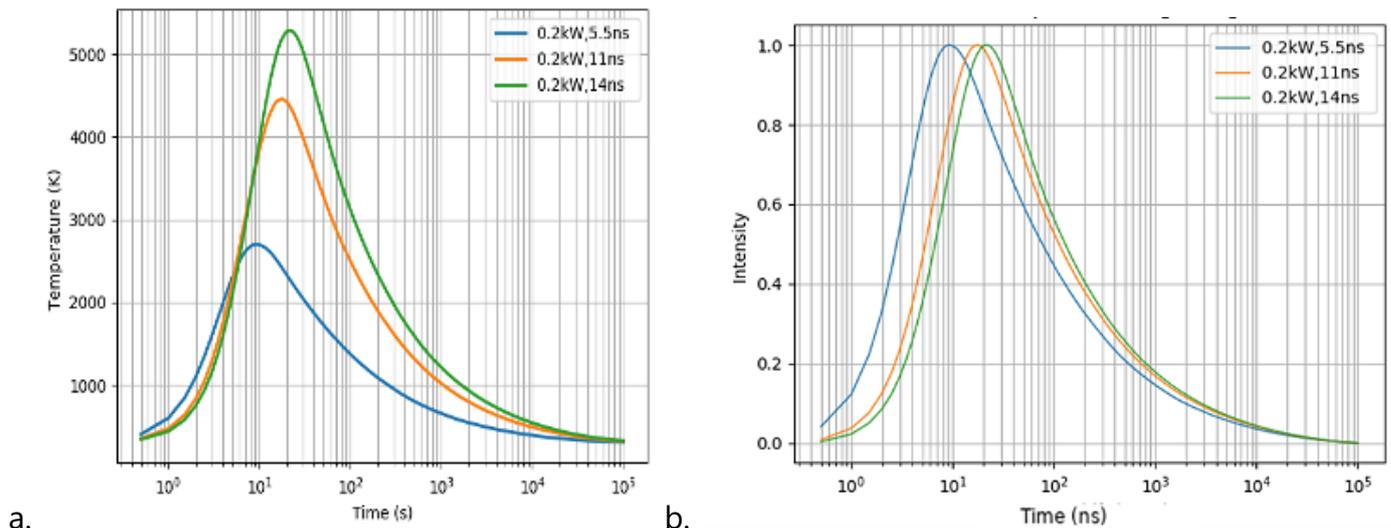


Figure 56: Evolution de température à la surface d'une couche dont $D_{th} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en $r=0$ avec une irradiation d'une puissance constante de $0,2 \text{ kW}$ et une durée d'impulsion qui varie a . Valeur de température de la simulation b . valeur de la température normalisée

Pour les deux systèmes étudiés, les observations sont les mêmes. Si on observe les courbes bleues des Figure 55 et Figure 56, qui correspondent à une durée d'impulsion faible, nous pouvons remarquer que la montée en température se fait plus tôt que pour une durée d'impulsion plus importante comme sur les courbes orange et/ou verte. Plus la durée d'impulsion est courte et plus la pente de l'impulsion est raide (Figure 57), et donc plus la courbe de l'évolution de la température augmente de façon plus importante. Ceci se traduit par un échauffement plus rapide du matériau.

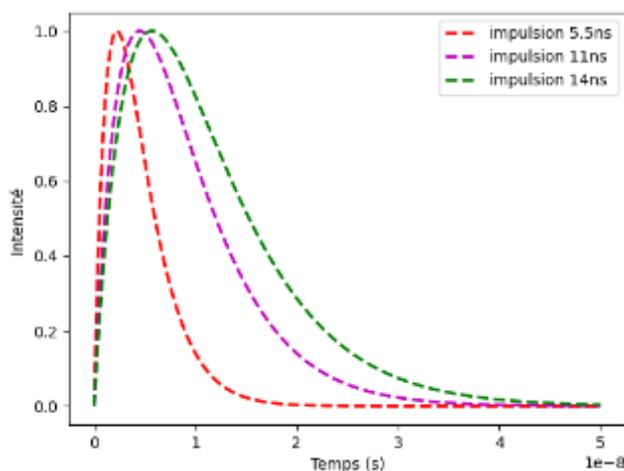


Figure 57 : Forme de l'impulsion laser avec différentes durées d'impulsion, et une intensité normalisées

❖ **Effet du couple - durée d'impulsion-puissance - sur les courbes d'évolution de température pour une énergie d'impulsion fixe**

Pour cette étude, nous avons choisi une énergie d'impulsion $E_p=2,8 \text{ mW}$, et de reprendre les durées d'impulsion τ étudiées précédemment soit 5.5 ns , 11 ns , et 14 ns . Pour rappel, l'énergie d'impulsion E_p , est défini par la formule $E_p = P * \tau$.

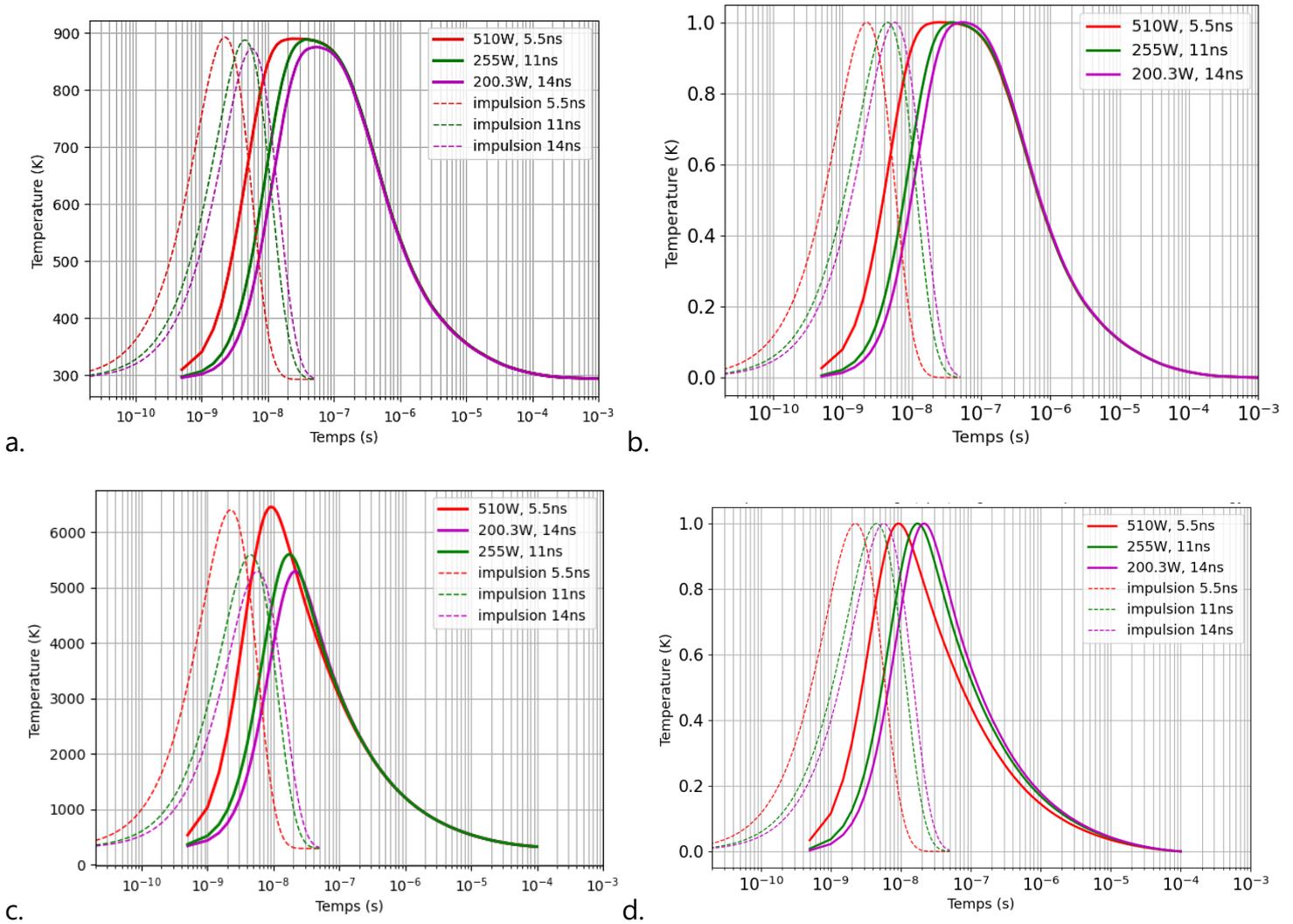


Figure 58 : Evolution de la température à la surface en $r=0$, pour $E_p=2,8$ mW, et un couple - durée d'impulsion-puissance - qui varie suivant les systèmes : a. couche mince dont $D_{th} = 1.10^{-6} m^2.s^{-1}$, b. couche mince dont $D_{th} = 1.10^{-6} m^2.s^{-1}$ avec des valeurs normalisées, c. couche mince dont $D_{th} = 1,8.10^{-6} m^2.s^{-1}$, d. couche mince dont $D_{th} = 1,8.10^{-6} m^2.s^{-1}$ avec des valeurs normalisées.

D'après la Figure 58b-d, le refroidissement après impulsion est le même quelle que soit la puissance et la durée d'impulsion pour une même énergie d'impulsion dans le cas d'une couche avec $D_{th} \sim 1.10^{-6} m^2.s^{-1}$. Sur cette figure, on retrouve l'observation précédente : la montée en température est la plus rapide pour les durées d'impulsion courte.

2.3 VERIFICATION DES RESULTATS DU CALCUL

Nous avons vérifié notre modèle en l'adaptant et en le comparant d'abord à un problème thermique dont la solution exacte était connue. Puis dans un second temps, nous avons confronté nos calculs numériques de la distribution de la température avec

des calculs numériques publiés.

2.3.1 Comparaison avec des solutions analytiques

Dans la littérature, il est possible de trouver des problèmes thermiques avec une résolution analytique de la température pour certaines géométries et certains cas. On reprend celui où la température est résolue de manière analytique dans un modèle où on suppose un faisceau parallèle, de forme gaussienne en rayon et en supposant que l'absorption ait lieu uniquement autour du foyer et qu'elle soit aussi de forme gaussienne. Il s'agit de traiter thermiquement par laser un substrat de verre recouvert d'une couche infiniment fine ayant une certaine absorption. L'énergie est déposée instantanément à $t=0$. La solution analytique calculée dans ce cas est : (Cao)

$$T(r, z, t) = T_0 \frac{\omega_r^2}{\omega_r^2 + 4D_{th}t} \frac{\omega_z}{\sqrt{\omega_z^2 + 4D_{th}t}} \exp \left[- \left(\frac{r^2}{\omega_r^2 + 4D_{th}t} + \frac{z^2}{\omega_z^2 + 4D_{th}t} \right) \right] + T_a \quad (2-44)$$

Où

- ω_r est le rayon du faisceau gaussien en r ,
- ω_z est une longueur inférieure à Z_r et qui définit la zone où l'absorption a lieu. Nous avons fait l'hypothèse que l'absorption a lieu autour du foyer (Cao)
- D_{th} est le coefficient de diffusion défini dans l'équation (2-1),
- T_0 est une constante définie par $T_0 = \frac{AE_p}{\rho C_p V}$ avec $A = 1 - R$, R étant le coefficient de réflexion, E_p l'énergie d'impulsion définie par $E_p = P * \tau$ avec P la puissance crête du laser et τ la durée d'impulsion, et V le volume irradié équivalent à $\pi \omega_r^2 \omega_z$
- T_a est la température ambiante

On cherche à calculer la température après le dépôt d'énergie à partir de l'équation ci-dessous, on a donc :

$$T(r, z, t, t') = \int_0^\tau \delta T(r, z, t, t') \quad (2-45)$$

Avec

$$\delta T(r, z, t, t') = \frac{A}{\rho C_p \pi} * P(t') \delta t' \frac{1}{\omega_r^2 + 4D_{th}(t-t')} \frac{1}{\sqrt{\omega_z^2 + 4D_{th}(t-t')}} * \exp \left[- \left(\frac{r^2}{\omega_r^2 + 4D_{th}(t-t')} + \frac{z^2}{\omega_z^2 + 4D_{th}(t-t')} \right) \right] + T_a \quad (2-46)$$

Et t' correspond à la position temporelle de l'élément d'énergie $P(t')\delta t'$

Pour pouvoir avoir une solution exacte de l'équation (2-44), la température est calculée pour un cas particulier au centre du faisceau et à la surface soit, $r=0, z=0$ et $\omega_z \rightarrow 0$. Ainsi

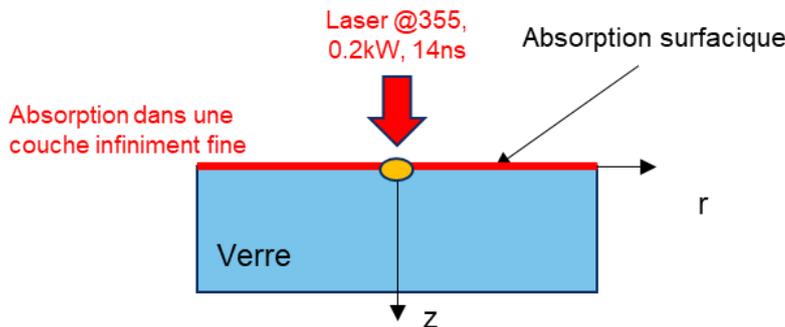
l'intégrale est simplifiée, en utilisant la formule suivante $\int \frac{1}{(a-x)\sqrt{b-x}} dx = -\frac{2}{\sqrt{a-b}} \arctan\left(\frac{\sqrt{b-x}}{\sqrt{a-b}}\right) + \text{constante}$ et on obtient donc :

$$T(0,0, t, t') = \frac{AP_0}{\rho C_p \pi 4D_{th}} \int_0^\tau \frac{1}{\omega_r^2 + 4D_{th}(t-t')} \frac{1}{\sqrt{4D_{th}(t-t')}} 4D_{th} \delta t' \quad (2-47)$$

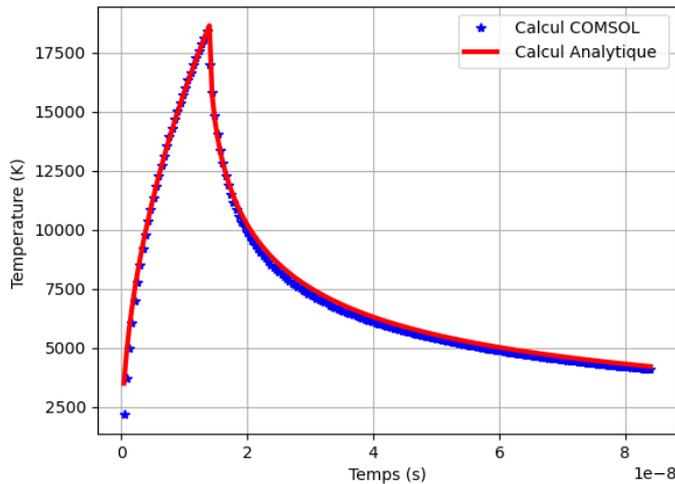
Le dépôt énergétique se fait durant l'impulsion, la solution est donc composée de deux parties : une première décrivant l'augmentation de température durant l'impulsion ($0 < t < \tau$), et une seconde décrivant le refroidissement après le dépôt énergétique ($t > \tau$). L'équation (2-47) devient :

$$T(0,0, t) = \frac{AP_0}{\pi \rho C_p 4D_{th}} \frac{2}{\omega_r} * \begin{cases} \arctan\left(\frac{\sqrt{4D_{th}(t-t')}}{\omega_r}\right) & 0 < t < \tau \\ \arctan\left(\frac{\sqrt{4D_{th}(t-t')}}{\omega_r}\right) & t > \tau \end{cases} \quad (2-48)$$

Notre modèle thermique défini dans la partie 2.2.1.1 a été adapté à cette géométrie en appliquant une absorption surfacique uniquement (Figure 59a). Pour le calcul, on choisit pour les paramètres laser, une puissance de $P_0 = 0.2 \text{ kW}$, une durée d'impulsion $\tau = 14 \text{ ns}$, un rayon de faisceau $\omega_r = 14 \text{ }\mu\text{m}$ et pour les paramètres matériaux, on choisit de prendre les valeurs correspondant à une couche mince de TiO_2 : une absorption $A = 33\%$, une capacité calorifique de $C_p = 683 \text{ J/kg.K}$, une masse volumique de $\rho = 4050 \text{ kg/m}^3$ et un coefficient de diffusion thermique de $D_{th} = 1,8.10^{-6} \text{ m}^2. \text{s}^{-1}$



a.



b.

Figure 59 : Géométrie du problème étudié : a. Schéma de la géométrie b. superposition de la distribution de la température au centre du faisceau à la surface de la solution analytique et de la solution calculée par éléments finis (collaboration avec L.Gallais)

L'évolution de la température calculée analytiquement est donc donnée par l'équation (2-48). Parallèlement à cela, nous adaptions notre modèle numérique à cette géométrie en prenant en compte une absorption surfacique, et calculons l'évolution de température par notre calcul numérique. La Figure 59 représente la superposition des deux courbes de l'évolution de température calculé analytiquement et par notre calcul numérique. Ces deux courbes se superposent bien, donc le calcul qui a été développé fonctionne pour ce cas d'étude. On note cependant, que la dépendance spatiale n'a pas été prise en compte.

2.3.2 Comparaison avec des calculs numériques publiés

Pour vérifier notre modèle thermique, le calcul de l'évolution de la température a été confronté à d'autres calculs publiés résolus numériquement par éléments finis.

- ❖ Dans un article publié par (Doualle Thomas), un système composé d'un bloc de silice, d'épaisseur 2mm ($\rho = 2201 \text{ kg.m}^{-3}$ et faisant varier C_p avec la T) a été traité thermiquement par un laser IR CO_2 continu focalisé à la surface avec un diamètre du faisceau à $1/e^2$ équivalent à $700 \mu\text{m}$, et avec une durée de traitement d'une seconde. Nous avons adopté notre modèle numérique à ce système en reprenant les propriétés physico-chimiques du matériau considéré dans la publication. Nous avons obtenu une cohérence de l'évolution de la température en Figure 60. Cependant, on note une différence de la courbe d'évolution de température au début du traitement, avec notre calcul numérique : la température augmente de manière moins pentue que le calcul de (Doualle Thomas). Ceci s'explique par la conductivité thermique qui a été prise en fonction de la température dans la publication, alors que dans notre cas, nous avons pris une valeur moyenne, pour simplifier le calcul.

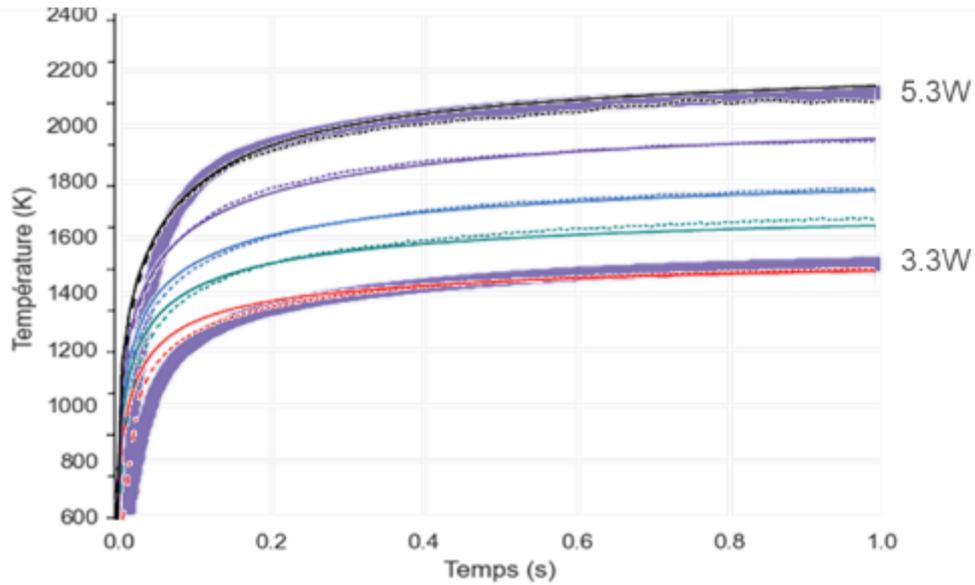
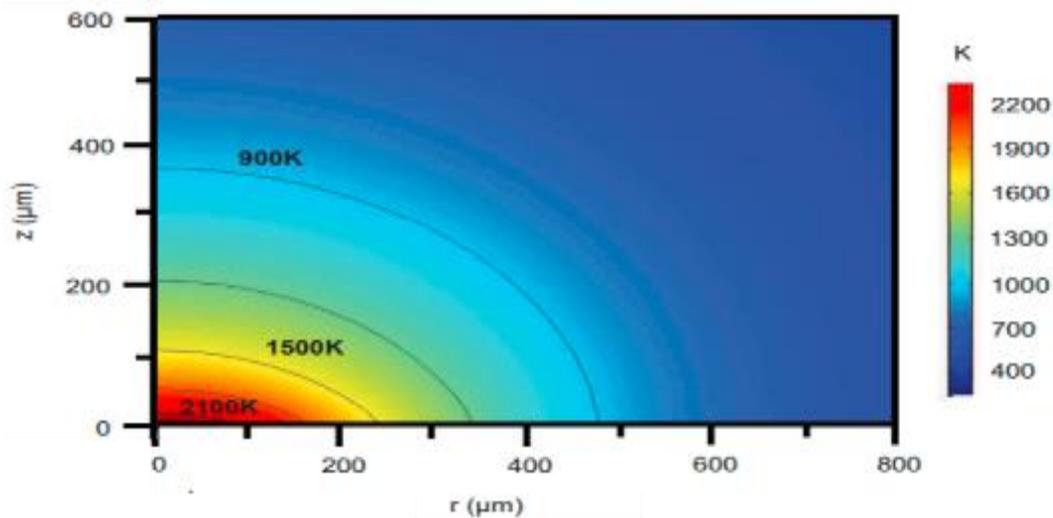


Figure 60 : Comparaison des températures mesurées et simulées à la surface en $r=0$ à différentes puissances de notre modèle (trait épais violet) et du modèle de (Doualle Thomas) (trait fins, à plusieurs couleurs)

Deux puissances de traitement laser ont été choisies pour comparer leur calcul numérique de l'évolution de température à notre modèle. Sur la Figure 60, on peut voir, que les deux types de courbes se superposent bien : les courbes en trait continu de différentes couleurs représentant les calculs de la température provenant du calcul de la publication. Celles en traits continus, violet, plus épais les évolutions de température calculées par notre modèle numérique.



a.

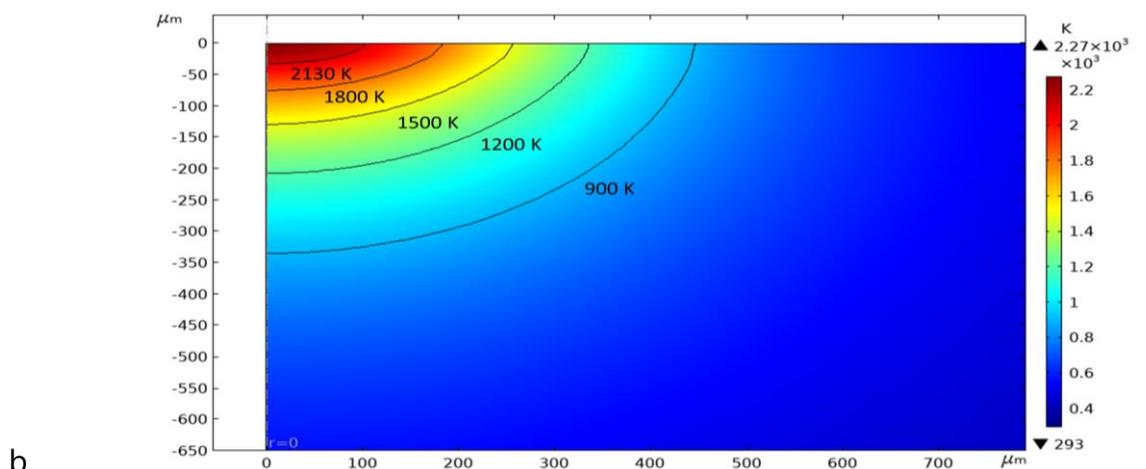


Figure 61 : Distribution de température dans la silice calculée à la fin d'un tir laser de 1 s, de puissance 5.3 W et un diamètre de faisceau de 700 μm à $1/e^2$ provenant de deux modèles numérique. a. (Doualle Thomas) adapté, b. Le modèle développé au cours de cette thèse

Dans la Figure 61, on peut observer que le calcul provenant de notre modèle numérique donne un même résultat en terme de distribution de température dans l'espace, que le calcul fait par (Doualle Thomas). Cela accentue notre vérification du modèle numérique.

Notre modèle thermique a été vérifié pour un cas analytique et un cas publié en un point et dans l'espace. Nous ferons donc confiance à ce modèle numérique tout au long de cette étude.

2.4 ESTIMATION ANALYTIQUE DE LA T_f A PARTIR DE L'HISTOIRE THERMIQUE

Pour déterminer la température fictive par étude analytique, nous avons utilisé une analogie chimique pour exprimer la forme de la solution d'une équation du 1^{er} ordre. Nous nous sommes ensuite intéressés aux différents cas de figures possibles. Nous avons déterminé l'évolution de la T_f au cours du temps lors d'un recuit isotherme (cas du four par exemple), puis nous avons étudié le cas d'un recuit où la température imposée varie avec le temps. Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous intéressons à un recuit au laser. La température de recuit dépend donc du temps. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de la T_f lors d'un recuit où la T dépendait du temps.

Pour chacun de ces types de recuits, nous avons étudié le cas où l'énergie d'activation de la viscosité du matériau étaient soit homogènes soit distribuées dans le système.

2.4.1 Etude de la température fictive T_f

On rappelle que ce que l'on appelle communément T_f est la température du verre en un point censé caractériser un certain ordre du verre. Pour le verre ramené à la température ambiante, T_f représente la température à laquelle la structure du verre a été gelée (Tool). En fait, l'ordre structural évolue au cours du traitement thermique et donc aussi la température fictive.

Au niveau macroscopique, on suppose que la structure en chaque point de la matière évolue indépendamment vers celle correspondant à la température qu'on lui impose. La T_f dépendra donc du temps, de la température de départ T_1 , de recuit T_2 et de la viscosité locale qui dépend d'une énergie d'activation E_a (ayant une échelle de quelques milliers d'atomes ou quelques nm).

Le temps de relaxation structurale τ est défini par Maxwell (Maxwell James Clerk) comme une relaxation visco-élastique (élasto-plastique) :

$$\tau(T, E) = \frac{\eta(T, E)}{G(T)} = \frac{1}{k(T, E)} \quad (2-49)$$

Avec η la viscosité locale et G le module de cisaillement, E est une énergie d'activation et $k(T, E)$ est un coefficient pre-exponentiel que l'on utilisera plus bas.

De plus, on suppose que $1/\eta$ suit un mécanisme d'Arrhenius (présence d'une barrière pour passer d'une configuration à une autre) et que G ne dépend pas de la structure locale. On supposera aussi, que G ne dépend pas de la température, car il en dépend peu. La valeur constante qui lui sera attribuée sera celle à température ambiante. (SClglass)

On se propose d'abord de décrire ici, la variation de température fictive dans le cas d'un saut de T . L'échantillon est à T_1 et est soumis à T_2 (l'évolution de la température imposée est notée en bleu sur la Figure 62). La température T_2 est ressentie en tout point du solide au même moment (ou quasiment, comparativement au temps nécessaire pour modifier la structure, soit le temps de diffusion des phonons ou de diffusion de la chaleur : plusieurs ordres de grandeurs de différence).

On suppose que l'évolution de la T_f suit un comportement exponentiel (loi de réaction du premier ordre) (Tool A. Q.).

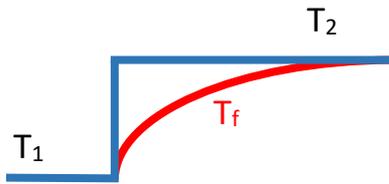


Figure 62 : Schéma explicatif de l'évolution de T_f lors d'un échauffement thermique

T_f s'écarte de T_1 et se rapproche de T_2 en évoluant comme $T_2 - T_f \xrightarrow{k} T_f - T_1$.

Dans cette évolution, on définit un degré d'avancement comme :

$$x = \frac{T_f - T_1}{T_2 - T_1} \quad (2-50)$$

Et,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{T_f - T_1}{T_2 - T_1} \right) = k \left(1 - \frac{T_f - T_1}{T_2 - T_1} \right) \quad (2-51)$$

On remarque que T_2 est ici nécessairement constant et que, formellement, on peut utiliser un paramètre de vitesse k qui contient une dépendance en T non Arrhenius, mais l'interprétation physique est alors plus délicate.

Le cas d'une évolution pour une consigne T_2 non dépendante du temps (traitement isotherme) est détaillé dans le chapitre 1.

2.4.1.1 Estimation de la T lors d'un refroidissement thermique $T_2(t)$.

Dans cette partie, nous étudions deux cas : le cas où l'énergie d'activation de la viscosité est unique dans l'espace, et celui où cette énergie d'activation serait différente d'un point à l'autre.

○ Energie d'activation unique

En reprenant l'équation de base (équation 2-51), la température T_2 est constante, si ce n'est pas le cas, x se réfère à une grandeur non constante et c'est la quantité $x(T_2 - T_1) = T_f - T_1$ qui doit être considérée. L'équation différentielle est alors la suivante :

$$\frac{d(T_f - T_1)}{dt} = k \left(1 - \frac{T_f - T_1}{T_2 - T_1} \right) \cdot (T_2 - T_1) = k(T_2 - T_f) \quad (2-52)$$

C'est l'équation proposée par Tools-Narayanaswany (Tool) à partir de considérations

empiriques ou de manière équivalente :

$$\frac{d(x(t, T_2(t), T_1))}{dt} + \frac{d \ln(T_2(t) - T_1)}{dt} = k(1 - x(t, T_2(t), T_1)) \quad (2-53)$$

Nous avons :

$$1 - x(t, T_2(t), T_1) = \exp\left(\int_0^t -k(T_2(t'), E_0) dt'\right) * \left[1 + \int_0^t \frac{d \ln(T_2(t') - T_1)}{dt} \exp\left(\int_0^{t'} k(T_2(t''), E_0) dt''\right) dt'\right] \quad (2-54)$$

N.B. : on peut utiliser des lois empiriques pour k en fonction de T₂ mais on s'écarte de l'interprétation physique.

Cette fois l'équation n'est plus intégrable analytiquement et la méthode numérique doit être pratiquée. Ainsi la Figure 63 est obtenue. Elle représente la variation de la T_f en fonction de l'évolution de la température calculée par simulation numérique Comsol, dans le cas d'un traitement thermique par laser sur un substrat de verre. Avant l'impulsion, la T_f a pour valeur la T_{f,0} initiale du matériau, puis lorsque la structure du matériau commence à se restructurer par rapport à la T où se trouve le matériau, et quand le temps de relaxation est dépassé, la T_f est modifiée : elle augmente jusqu'à atteindre la T. Après l'impulsion, lors du refroidissement, elle décroche de la courbe d'évolution de température quand la relaxation thermique ne peut plus avoir lieu, car le refroidissement est trop rapide (le temps de relaxation thermique à une température donnée n'est pas atteint).

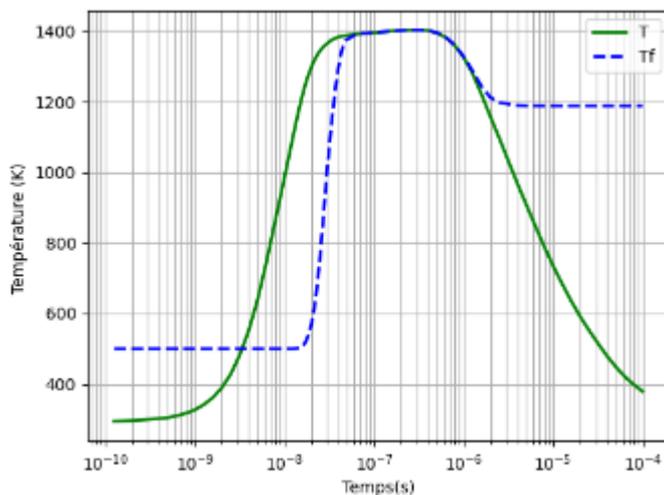


Figure 63 : Exemple d'évolution de la température fictive pendant un chauffage d'un échantillon de verre (PLC, détaillé dans le chapitre 3) recouvert d'une couche de SiO₂ par une impulsion d'un laser UV. 11ns, 2kW, w₀ = 15 microns, au point à l'interface au centre du faisceau.

○ **Energie d'activation distribuée**

Dans ce cas, il est nécessaire de pratiquer une intégration sur l'énergie d'activation, mais celle-ci est indépendante de l'intégration temporelle au niveau de l'équation de base. Ainsi, on peut écrire :

$$\bar{x}(t, T_2(t)) = \int_0^{\infty} x(t, T_2, E_a) g(E_a) dE_a \quad (2-55)$$

Avec $\int_0^{\infty} g(E_a) dE_a = 1$ et $\bar{x}(t, T_2(t)) = \frac{\bar{T}_f(t, T_2(t), T_1) - T_1}{T_2(t) - T_1}$

Nous ne pouvons pas aller plus loin dans le traitement mathématique, sans faire d'hypothèses sur g(E).

2.4.1.2 Et si la viscosité dépendait de la température fictive ?

Dans toutes ces études, nous avons supposé une viscosité indépendante de la T_f , or ce n'est pas forcément le cas. Dans le cas du modèle de Tool-Narayanaswamy (Tool A. Q.), le temps de relaxation thermique est défini comme :

$$\tau = \tau_0 \left[x \frac{E_0}{k_B T} + (1 - x) \frac{E_0}{k_B T_f} \right] = \tau(T, T_f) \quad (2-56)$$

Où x est un facteur fixe permettant de dire qu'il y a deux énergies d'activation et que le temps de relaxation thermique dépend de la T_f . La nouvelle équation différentielle devient donc :

$$\frac{d(\bar{T}_f(t, T_2(t), T_1) - T_1)}{dt} = k(T_2(t), E_0, T_f(t)) (T_2(t) - \bar{T}_f(t, T_2(t), T_1)) \quad (2-57)$$

Cette équation n'est pas intégrable analytiquement, et il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes numériques pour la résoudre.

2.4.2 Applications

2.4.2.1 L'énergie d'activation est supposée unique (non distribuée).

Pour la suite, nous allons supposer un module de cisaillement constant, pris à la valeur à la température ambiante. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au temps

effectif nécessaire dans le cas d'un recuit isotherme. Ensuite, l'objectif a été de déterminer la température fictive lors d'un refroidissement dépendant du temps, comme c'est le cas lors de notre traitement thermique par laser.

○ **Détermination du temps effectif de recuit isotherme**

En se référant à la section 2.2.2, on a, en notant T_a la température de recuit :

$$\frac{\bar{T}_f(t, T_a, T_1) - T_1}{T_a - T_1} = 1 - \exp(-k(T_a, E)t) \quad (2-58)$$

On peut considérer que T_f a atteint la consigne T_2 quand l'exponentielle dans l'équation (2-58) est inférieure à 1%. Cela correspond à une durée de $4,6/k(T_2, E_0)$ ou 4,6 fois le temps de relaxation (Figure 64) et peut être interprété comme le temps nécessaire à l'effacement de la mémoire thermique du verre.

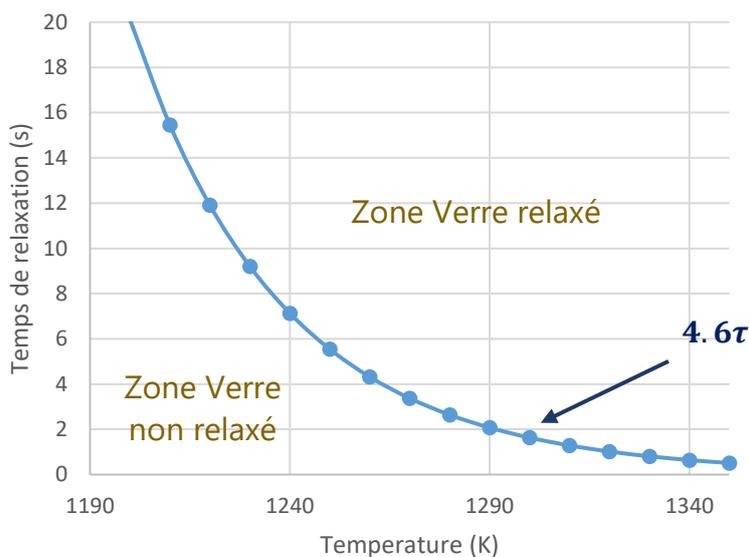


Figure 64 : Exemple du temps de recuit isotherme pour la silice pure ((SiO₂)) en fonction de la T de recuit pour que la T_f atteigne la consigne. (4.6 fois le temps de relaxation)

○ **Détermination de la T_f dans le cas d'un refroidissement dépendant du temps**

On peut utiliser la relation de la section 2.2.1 avec T_2 la température de recuit qui dépend du temps, et on a :

Chapitre 2 : transfert de chaleur et outils de modélisation

- Quand $\left| \frac{\overline{T_f}(t, T_2(t)) - T_1}{T_2(t) - T_1} \right| < 1$, la température fictive est gelée.
- Quand $\left| \frac{\overline{T_f}(t, T_2(t)) - T_1}{T_2(t) - T_1} \right| \approx 1 \pm \epsilon$, ou ϵ est un petit nombre (e.g. 10^{-2}), T_f suit la courbe de traitement thermique. Ce qui signifie :

$$|1 - x(t, T_2(t), T_1)| = \left| \exp\left(\int_0^t -k(T_2(t'), E_0) dt'\right) \left[1 + \int_0^t \frac{d \ln(T_2(t') - T_1)}{dt'} \cdot \exp\left(\int_0^{t'} k(T_2(t''), E_0) dt''\right) dt' \right] \right| < \epsilon$$

Il est possible de montrer que si le temps de traitement est supérieur à 4,6 fois le temps de relaxation, cette condition est remplie. La température fictive finale est ainsi obtenue à partir du croisement entre les courbes de relaxation et la courbe de traitement thermique, comme sur la figure ci-dessous :

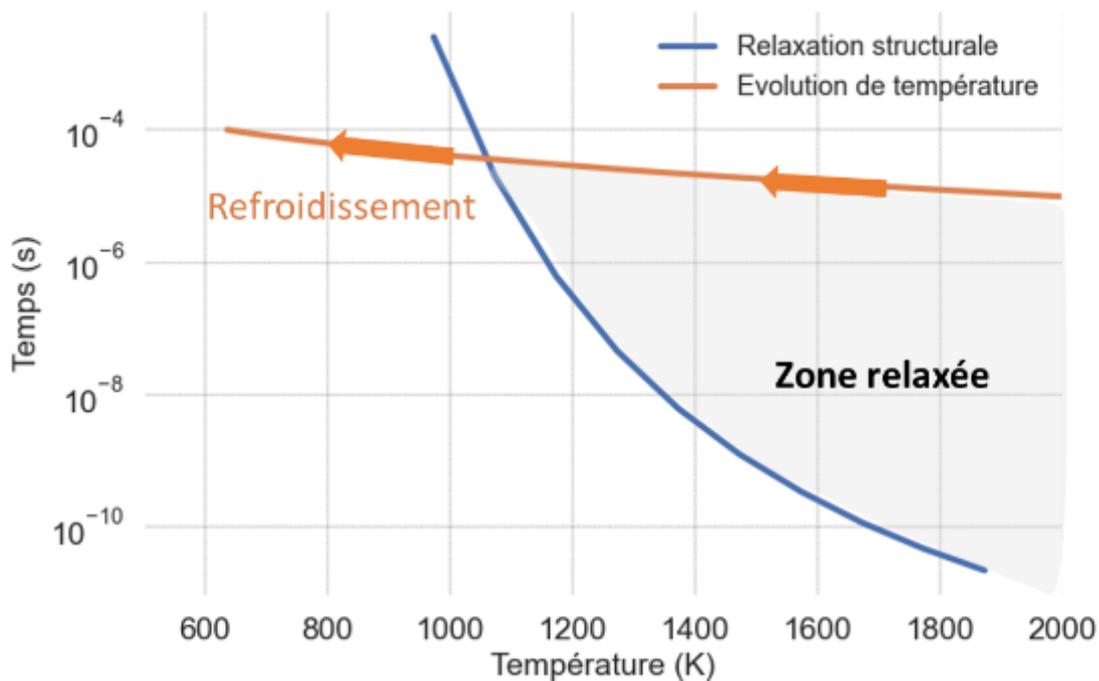


Figure 65 : Exemple de la relaxation d'un matériau durant son refroidissement après traitement thermique. La courbe bleue est $4.6\tau(T)$. Le point de croisement définit la température fictive finale

On étudie maintenant le cas où l'énergie d'activation est distribuée avec un cas de recuit isotherme.

2.4.2.2 L'énergie d'activation est distribuée

- **Expression pour un recuit isotherme à une température T_a**

$\bar{x}(E_d)$ est une fonction croissante de E_d qui est aussi une fonction croissante de T_a et de t_a .

Supposons une expression de $g(E)$ pour continuer le calcul et montrer si la distribution des énergies d'activation change les conclusions de la section précédente (Poumellec and Lancry).

$$g(E) = \frac{1}{k_B T_0} \frac{\exp\left(\frac{E - E_0}{k_B T_0}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{E - E_0}{k_B T_0}\right)\right)^2} \quad (2-59)$$

où E_0 est une énergie centrante la distribution et T_0 un paramètre lié à la largeur à mi-hauteur de la distribution ($3k_B T_0$)

$$\bar{x}(E_d(t, T)) = \int_0^{E_d(t, T)} g(E) dE = \frac{\exp\left(\frac{E_d(t, T) - E_0}{k_B T_0}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_d(t, T) - E_0}{k_B T_0}\right)} = \frac{(k_0 t)^{\frac{T}{T_0}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_0}\right)}{1 + (k_0 t)^{\frac{T}{T_0}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_0}\right)} \quad (2-60)$$

On veut que $1 > \bar{x}(E_d) \geq 1 - \varepsilon$, on va alors en déduire une expression de E_d limite pour une valeur imposée de ε , puis une expression de t_a fonction de T_a et de ε .

On trouve

$$E_d = k_B T_a \ln\left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}\right) + E_0 \quad (2-61)$$

Par ailleurs, par définition $E_d = k_B T \ln(k_0 t)$

D'où,

$$k_0 t_a = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}\right)^{\frac{T_0}{T_a}} \exp\left(\frac{E_0}{k_B T_a}\right)$$

Soit

$$t_a = \varepsilon^{-\frac{T_0}{T_a}} \tau(E_0, T_a)$$

On voit que la durée pour $\varepsilon=0,01$ et $T_0/T_a \approx 1/3$ est toujours du même ordre de quelques unités de τ (On retrouve la constante $\varepsilon^{-\frac{T_0}{T_a}} = 4,6$).

2.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents transferts de chaleur qui pouvaient intervenir dans notre traitement thermique. Après avoir décrit le laser, la source de chaleur de notre modèle a été détaillée à partir de la géométrie du système ainsi que de l'équipement utilisé. Toutes les étapes de développement de notre outil de modélisation y sont décrites tel que le choix du maillage, le pas de temps et les conditions aux limites. Différentes hypothèses ont été faites, comme la non prise en compte des interférences mais leur effet est tout de même discuté. De plus, nous avons aussi étudié les paramètres clés qui interviennent dans notre modèle, constitués des paramètres lasers et des paramètres physico-chimiques des matériaux. Par la suite, une section a été dédiée à interpréter nos résultats du champ de température dans le cas de deux systèmes qui diffèrent par leur coefficient de diffusion thermique et nous avons pu mettre en évidence un effet de confinement de la chaleur dans le cas d'une couche mince.

Nous avons par la suite obtenu une bonne concordance entre des résultats analytiques, numériques, et expérimentaux de la littérature et notre modèle (après l'avoir adapté à chaque système), vérifiant ainsi notre outil. Enfin, nous avons discuté comment étudier la T_f à partir de notre modèle numérique.

3 CHAPITRE 3 : METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Comme vu dans le chapitre précédent, les conditions d'interaction avec une source laser, produisant une propagation de la chaleur dans le système, sont fortement dépendantes des propriétés physiques et optiques de la couche déposée et du substrat. Un verre à vitre industriel présente une faible absorption à 355nm (longueur d'onde du laser utilisée pour le traitement thermique). Du point de vue de l'interaction avec un laser et de la propagation de la chaleur, les configurations qui nous intéressent diffèrent par leur absorption.

Dans ce chapitre, nous présenterons les systèmes choisis pour cette étude, leur réalisation et leurs caractérisations. Nous allons également décrire les procédures du traitement de ces systèmes par un laser UV. Tous les paramètres obtenus nous ont permis de faire des simulations par COMSOL comparables à l'expérience. Les méthodes mises en place pour caractériser les impacts sont également présentés.

3.1 CHOIX, PROPRIETES ET METHODES DE PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS

Un des objectifs de cette thèse est d'étudier les modifications créées par un traitement laser sur un substrat recouvert d'une couche mince. L'intérêt du choix des substrats et des couches utilisés est décrit dans cette partie.

3.1.1 Substrats

Dans cette étude, deux types de substrats sont utilisés : un verre industriel et un verre C0 de composition simplifiée mais proche du verre industriel. Le verre industriel utilisé est un verre sodo-calcique issu du procédé float élaboré par Saint-Gobain et est nommé par la suite PLC (pour « Planiclear »). Sa composition moyenne est donnée dans le Tableau 8. Comme tous les verres industriels, sa composition est complexe et prévoit une marge de variation de la composition due aux matières premières. Certains éléments, bien que présents en trace, peuvent impacter les propriétés optiques du verre et donc modifier l'interaction du substrat avec un laser. Ainsi, lors de notre étude, nous avons eu besoin d'un verre de composition plus contrôlée que ce verre industriel. Des verres de laboratoire ont donc été fabriqués et dont la composition est simplifiée dans un système quaternaire où la quantité des formateurs du réseau $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ est la même que dans le verre industriel. Nous appellerons verre C0, ce verre contrôlé (Tableau 8).

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

Oxydes	PLC	C0
SiO ₂	73.0	64.5
Na ₂ O	13.5	16.8
CaO	10.0	13.7
MgO	2.5	-
Al ₂ O ₃	0.5	5.0
K ₂ O	0.1	-
Autres Oxydes	< 0.4 %	-

Tableau 8 : Composition (en pourcentage massique) des différents substrats

3.1.1.1 Réalisation du substrat du verre C0

Le verre C0 a été préparé par fusion à Saint-Gobain Recherche Paris sous forme de plaque de 150 cm x 100 cm de verre d'environ 850gr. Ce format permet de réaliser, par la suite, la découpe de 12 carrés de 3 cm x 3 cm.

Pour réaliser ce verre, des lots de matière première de qualité industrielle sont utilisés : SiO₂ (sable de Roncevaux, Samin), CaO (calcaire de Saint-Germain, Samin), Na₂O (carbonate de sodium, Novacarb) et Al₂O₃ (alumine calcinée, Keraglass). Dans l'esprit de rester dans une composition simplifiée, nous avons évité d'ajouter du coke pour l'affinage. Le mélange de matières premières est homogénéisé dans un mélangeur Turbula pendant 10 min, puis introduit dans un creuset en platine rhodié de 800 cc (hauteur 150 cm, diamètre intérieur 96 cm et extérieur 100 cm). Le verre est affiné pendant 4 heures à 1833 K dans un four à flamme (sous oxygène) et mélangé mécaniquement toutes les deux heures à l'aide d'une tige en platine rhodié permettant le bullage du verre à l'argon. A l'issue de cette phase d'affinage, le verre est coulé rapidement sur une plaque en acier, trempé à l'air, puis recuit à une température légèrement supérieure à sa température de transition vitreuse (T_g+5K) pour dissiper les contraintes accumulées pendant la trempe. La Figure 66 présente la courbe de recuit. Après un dernier refroidissement lent jusqu'à température ambiante, les plaques de verre élaborées selon ce protocole sont transparentes, incolores, et dépourvues de bulles. En revanche, sur la Figure 67 sont représentées des photos de la plaque à la lumière visible ainsi que sous lumière polarisée : on peut observer des zones qui diffèrent par leur indice. Cette plaque a donc des zones inhomogènes provenant sans doute du

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

refroidissement du verre lors de sa coulée. En effet, sur la Figure 67a, on peut distinguer l'endroit où la coulée s'est faite (en haut à gauche de la photo). Pour la suite de notre étude, on coupera cette plaque et on utilisera la partie qui semble être homogène, sans prendre les bords de la plaque, soit la partie centrale (zone bleue de la Figure 67a). Par la suite la plaque est polie.

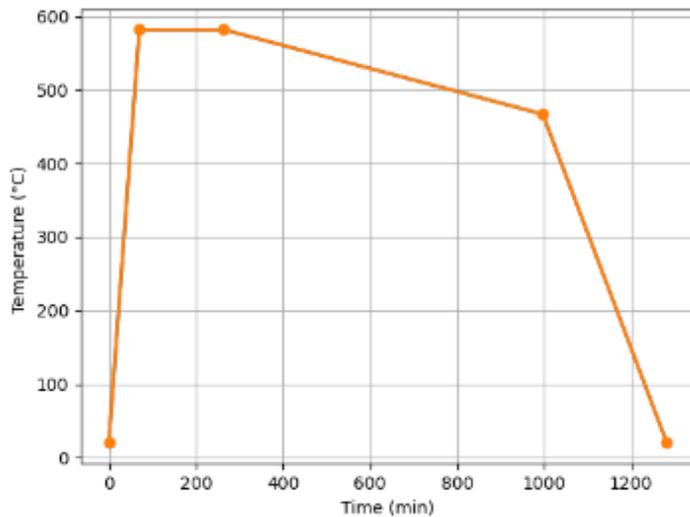


Figure 66 : Courbe de recuit du verre C0 lors de son élaboration

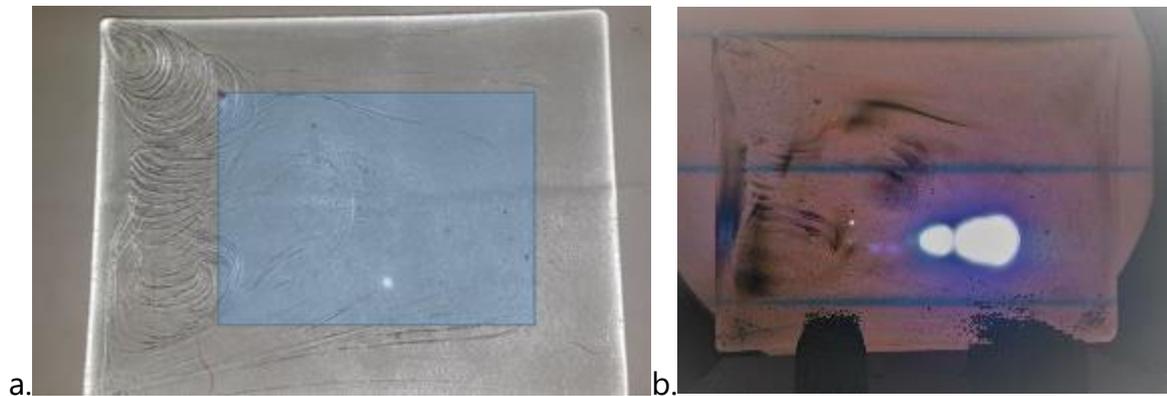


Figure 67 : Aspect visuel de la plaque du verre C0 réalisée : a. Photo de la plaque à lumière visible b. Photo à la lumière polarisée

La composition du verre obtenu a été contrôlée par des mesures par microsonde électronique (Electron Probe Micro Analysis, EPMA). Le principe de cette technique est basé sur l'interaction d'un faisceau primaire d'électrons avec la surface du verre. Si l'électron incident est suffisamment énergétique pour ioniser un niveau profond d'un atome stable, il peut porter l'atome dans un état excité. La désexcitation et le « remplissage » des niveaux électroniques conduit à l'émission de rayons X dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome impliqué. Le comptage des photons X

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

réémis par le matériau est réalisé avec l'aide de cristaux monochromateurs. L'appareil utilisé est une microsonde SX Five de Saint-Gobain Paris Recherche.

L'échantillon de verre plan poli est métallisé au carbone (~15nm). L'analyse microsonde est faite à 15kV, en mode ligne (40µm x 2µm), avec 2 conditions de courant : 10nA, pour les éléments majeurs et les alcalins, et 150nA, pour les éléments mineurs en trace. 30 points d'analyse ont été réalisés. La composition moyenne, exprimée en % massique d'oxyde est décrite dans le Tableau 9.

Composition	Na₂O	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	K₂O	SO₃	TiO₂	Fe₂O₃	Total
% wt cible	16.8	64.5	5.0	13.7	0.06	0.01	0.01	0.01	0.03	100.11
% moyenne mesurée	16.4	66.3	5.2	12.3	0.06	0.01	0.01	0.01	0.02	100.2
Ecart-type	0.17	0.32	0.06	0.19	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.35
Précision sur le +/-	0.45	0.70	0.2	0.4	0.08	-	-	-	-	-

Tableau 9 : Composition ciblée et mesurée du verre C0 en pourcentage massique

D'après cette mesure, la composition du verre est homogène et est très proche de la composition cible, avec un bouclage proche de 100%. Nous notons tout de même un léger écart sur les teneurs en CaO et SiO₂.

3.1.1.2 Propriétés physiques et optiques des substrats

La compréhension de la simulation des phénomènes liés à l'interaction du substrat de verre avec le laser requiert la connaissance de plusieurs paramètres physiques de ces matériaux, notamment optiques et thermiques. Le Tableau 10 regroupe les propriétés les plus pertinentes pour les deux substrats étudiés. Ces propriétés sont mesurées et prédites par le logiciel SCIGlass (SCIGlass). Comme le montre le tableau, toutes les propriétés des deux verres sont très proches et doivent donc avoir un comportement thermique similaire.

	Verre PLC	Verre C0
--	------------------	-----------------

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

Densité à 273K (kg.m⁻³)	2203*	2580*
Capacité calorifique C_p (J.kg⁻¹.K⁻¹)	750*	804 **
Indice de réfraction	1.564*	1.523*
Coefficient d'absorption (cm⁻¹)	28*	28*
Conductivité thermique , 273K, W.m⁻¹.K⁻¹	0.99-1.09**	-

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques des substrats de verre

*mesure faite à Saint Gobain Recherche et détaillée dans ce chapitre

**données à partir de (SClglass)

3.1.1.2.1 Propriétés physiques des substrats

Pour compléter, notamment la variation en fonction de la température, et vérifier les données du tableau 3, la capacité calorifique des deux verres a été mesurée grâce à un calorimètre différentiel DSC (calorimétrie différentielle à balayage).

L'objectif de ce type de mesure est de déterminer le comportement thermique de l'échantillon, tout en faisant une mesure de la quantité d'énergie à apporter pour élever d'un Kelvin la température par unité de masse du corps. L'équation suivante est utilisée :

$$C_{p[\text{éch}]}(T) = \frac{m_{\text{saphir}}}{m_{\text{éch}}} \times \frac{DSC_{\text{éch}}(T) - DSC_{\text{lb}}(T)}{DSC_{\text{saphir}}(T) - DSC_{\text{lb}}(T)} \times C_{p \text{ saphir}}(T) \quad (01)$$

où m_{saphir} est la masse de saphir utilisée pour la calibration et $m_{\text{éch}}$ est la masse de l'échantillon étudiée. DSC_{saphir} est la mesure DSC (en μW) de référence du saphir , $DSC_{\text{lb}}(T)$ est celle correspondante à la ligne de base et $DSC_{\text{éch}}(T)$ celle de l'échantillon étudiée. $C_{p[\text{éch}]}(T)$ est la capacité calorifique de l'échantillon que l'on cherche à mesurer.

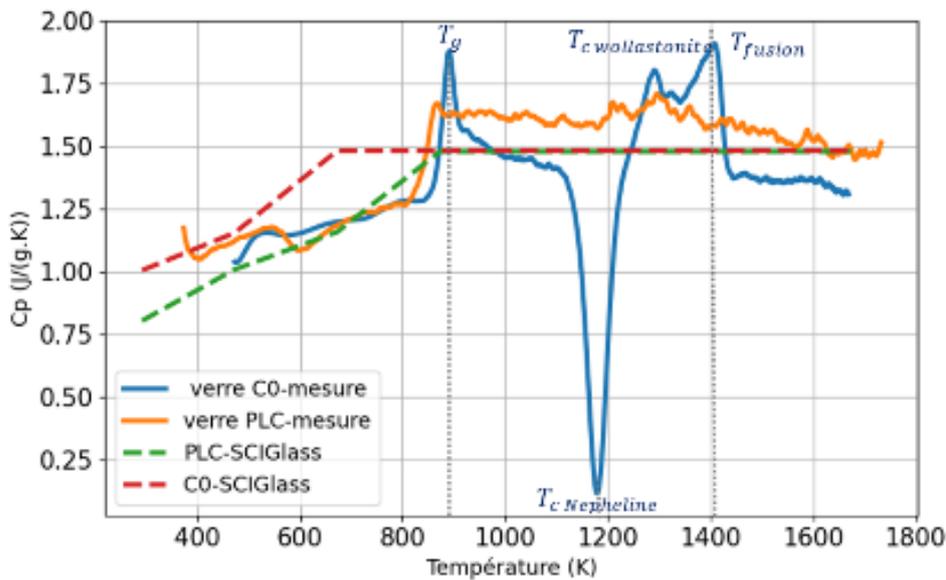
L'appareil utilisé est la ligne 96 MultiHTC Setaram. La précision en température est de $\pm 2\text{K}$ avec une résolution de puissance thermique de $4\mu\text{W}$. Pour ce faire, le verre a été au préalable, broyé en poudre avec une granulométrie inférieure à $45\mu\text{m}$ afin d'assurer un bon contact entre la poudre et le creuset pour diminuer le bruit. Les analyses DSC ont été effectuées sous flux constant d'air ($50\text{mL}/\text{min}$) au cours d'une montée en température de 323K à 1673K à la vitesse de $10\text{K}/\text{min}$ (Figure 68a). Le fluxmètre d'un calorimètre différentiel délivre une tension. Il est donc nécessaire de réaliser un étalonnage pour convertir les flux (mesurés en mV ou μV) en puissance thermique (en W). La procédure s'étale en 3 étapes successifs et dans des conditions thermiques identiques. La première étape consiste à mesurer une ligne de base en creuset vide. Puis, en deuxième étape, une autre ligne de base est mesurée avec un échantillon de référence de saphir (Saphir Al_2O_3) pour la calibration en énergie. Chaque mesure de ligne de base a été vérifiée par une seconde mesure. La troisième étape correspond à la

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

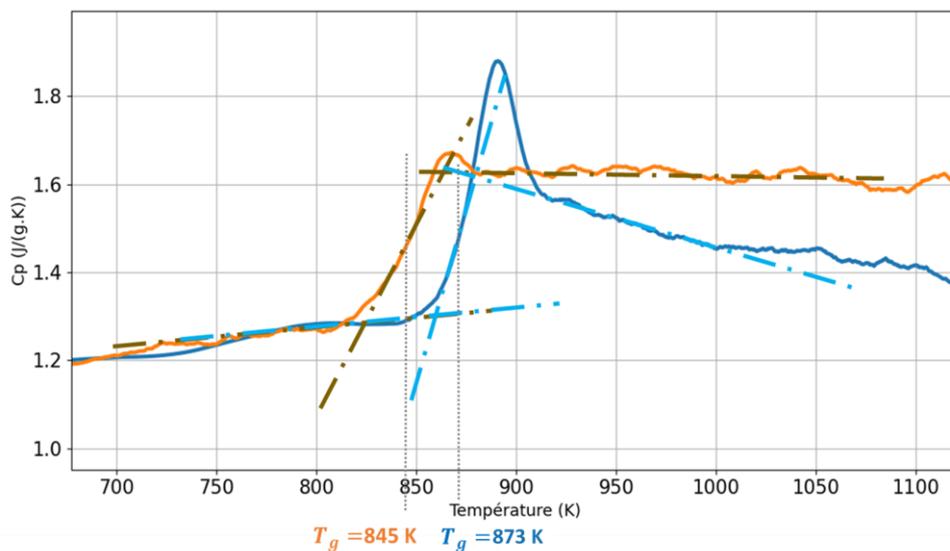
mesure de l'échantillon étudié. Il en résulte un signal DSC, en microwatt, et qui est transformé en capacité calorifique C_p en joule par gramme par kelvin. Les courbes obtenues pour les deux verres sont présentées sur la Figure 68. Elles présentent un comportement similaire de C_p en fonction de la température, qui s'accorde également avec les prédictions de SCIGlass, tracées sur le même graphique.

Pour les deux verres, la température de la transition vitreuse T_g a été déterminée par la méthode des tangentes (Figure 68b) : 873K et 845K pour les verres C0 et PLC respectivement.

De plus, cette mesure nous a permis d'avoir des informations supplémentaires sur les différents phénomènes endothermiques et exothermiques telles que les températures de cristallisation et de fusion (Tableau 11).



a.



b.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

Figure 68 : Mesure DSC de la capacité calorifique du verre C0 et du verre PLC sous air en montée de température a. 300 à 1750K b. zoom 700 à 1100K

Température de transition vitreuse T_g	873 K
Température de cristallisation :	
1^{er} pic : Nepheline	1179 K
2nd pic : wollastonite	1392 K
Température de fusion T_m	1403 K

Tableau 11 : Température caractéristiques du verre C0 mesurées par méthode DSC

Les courbes expérimentales et celles prédites, sont en moyenne en bon accord. Le C_p du verre C0 est de $1.40 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est proche de la prédiction faite par SClglass de $1.48 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour le verre PLC l'évolution de la C_p est très proche de celle du verre C0 avec une transition vitreuse à une température légèrement plus basse vers 833K que celle de C0 observé à 873K. Ces températures sont supérieures d'environ 10-30K aux valeurs prédites.

La courbe du verre C0 de la Figure 68a, révèle un processus fortement endothermique lié à une cristallisation débutant à 1100K ayant pour maximum 1179K. Il est suivi d'un second pic de cristallisation ayant pour sommet 1392K et enfin d'un pic de fusion à 1403K et finissant à 1443K. L'enthalpie massique de la cristallisation du verre C0 est de 65 J.g^{-1} et celle de la fusion est de 64.5 J.g^{-1} .

La masse volumique des verres C0 et PLC a été mesurée également par la poussée d'Archimède. Elle équivaut à 2.58 g/cm^3 et 2.25 g/cm^3 respectivement. Ces valeurs sont très proches de la prédiction obtenue par le logiciel SClglass (Tableau 3).

Pour pouvoir simuler la modification de température fictive, provenant par exemple d'une densification, il est nécessaire de connaître le temps de relaxation thermique du verre pour chaque température. Pour cela, nous avons élaboré le verre C0 de composition simplifiée. Le temps de relaxation thermique τ (en s) s'obtient à partir de la viscosité η (en poise) et du module de cisaillement (en pascal) (équation 3-1).

$$\tau = \frac{\eta}{G} \quad (3-1)$$

La Figure 69 représente la viscosité du verre C0 d'après (SClglass).

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

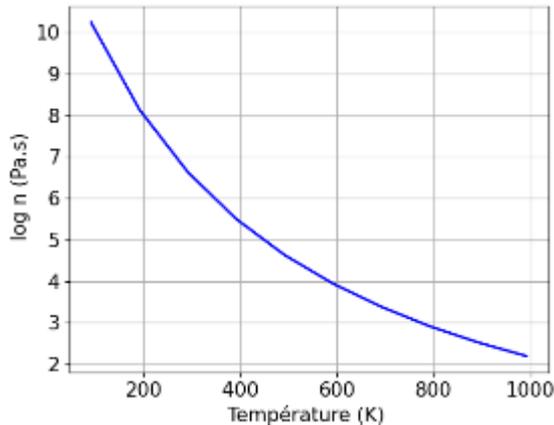


Figure 69 : Viscosité du substrat de verre CO (SClglass).

3.1.1.2.2 Propriétés optiques des substrats :

Les indices de réfraction et les coefficients d'absorption sont importants dans nos simulations pour quantifier la chaleur qui entre dans le matériau et celle absorbée (voir chapitre 2).

Sur la Figure 71a est représentée la variation d'indice mesuré du verre PLC à partir du spectromètre UV-Vis-PIR Lambda 950, avec un pas de 5nm et ayant une précision de ± 0.08 nm en longueur d'onde.

Le coefficient d'absorption qui, par définition, correspond à la partie imaginaire de l'indice de réfraction est calculé à partir de l'absorbance A (équations (3-2) et (3-4)) mesurée par le spectromètre UV-Vis-PIR Lambda 950, avec un pas de 5nm.

$$A = 1 - R - T \quad (3-2)$$

Avec A la proportion du faisceau absorbée, R celle réfléchi et T celle transmise

$$\alpha = \frac{A}{L} \quad (3-3)$$

Où α est le coefficient d'absorption en cm^{-1} , et L le chemin optique défini par $L = n * e$ avec n l'indice du milieu traversé par la lumière et e l'épaisseur de l'échantillon en cm.

Une mesure supplémentaire au spectrophotomètre UV-Vis et NIR Cary 5000 avec une résolution de 1 nm en longueur d'onde a été faite pour vérifier nos résultats. Nous avons obtenu une bonne concordance de nos mesures qui sont représentées dans la (Figure 70). Cette figure représente les pourcentages de réflexion, de transmission et d'absorption du verre PLC (déterminés par l'équation (3-3)).

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

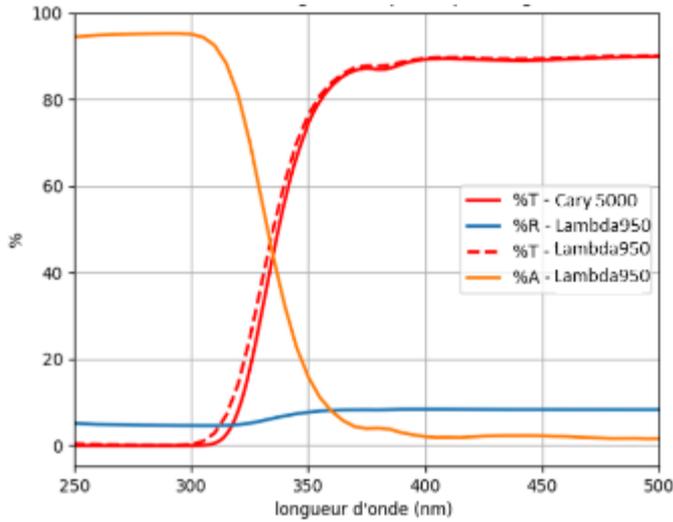


Figure 70 : Mesure de transmission et de réflexion du substrat de verre PLC

La Figure 71a représente le coefficient d'absorption du PLC. Les propriétés optiques des substrats sont résumées dans le Tableau 12.

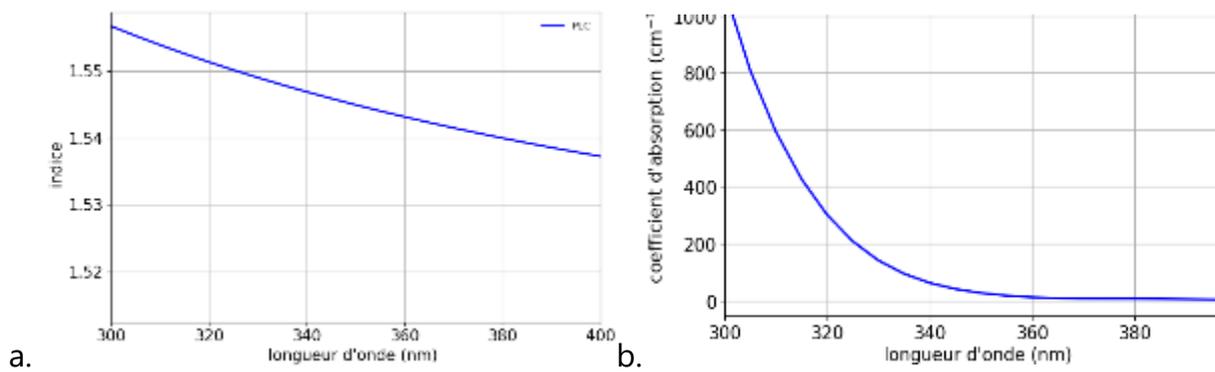


Figure 71 : Propriétés optiques du PLC en fonction de la longueur d'onde : a. indice de réfraction, b. coefficient d'absorption

	PLC	C0
Coefficient d'absorption (cm⁻¹)	18*	28**
Indice de réfraction	1.522** - 1.544*	1.538**

Tableau 12 : Propriétés optiques des substrats de verre à 355nm *mesuré à SGR, **(SClglass)

L'absorbance et l'indice de réfraction peuvent varier selon la température et donc, modifier les conditions d'interaction entre le laser et le substrat en cours de traitement. Selon les estimations proposées par SClglass, l'indice de réfraction est faiblement sensible à la variation de température. Pour une chauffe de 1000K, il varierait d'environ

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

10^{-4} et 10^{-3} pour le verre C0 et le verre PLC respectivement.

Avant le dépôt d'une couche mince, les substrats de verre (plaque de 30 cm x 30 cm) sont coupés puis nettoyés avec une solution de 2% volumique de RBS (détergent liquide, alcalin et moussant permettant d'éliminer les résidus les plus tenaces) pour éliminer les impuretés, et enfin rincés à l'eau distillée avec du coton hydrophile avant d'être séché sous flux d'azote. Le verre est ensuite conservé dans du tissu non tissé pour salle blanche, pour éviter toute contamination avec l'air, avant le dépôt de la solution sol-gel ou par pulvérisation cathodique magnétron.

3.1.2 Couches

Nous nous intéressons à deux types de couches : l'une composée de SiO_2 et une composée de TiO_2 . Nous avons déposé nos couches par deux méthodes différentes : par voie chimique sol-gel pour les couches de silice et par voie physique par pulvérisation cathodique magnétron pour les couches TiO_2 . Les deux méthodes conduisent à des propriétés et épaisseurs de couches très différentes.

3.1.2.1 Dépôt par une voie chimique sol-gel Couche mince de SiO_2

Cette couche a été déposée par voie chimique. C'est une méthode peu coûteuse et qui pourrait être intéressante pour l'industrie.

❖ Méthode de dépôt sol-gel

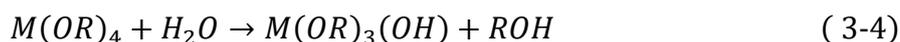
Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse et de dépôt de matériaux céramiques et vitreux, fondée sur la base de la polymérisation inorganique en solution. Reportée pour la première fois en 1939 par les auteurs Geffcken et Berge (Geffcken and Berger), cette voie de synthèse a suscité beaucoup d'attention depuis. En effet, elle permet de former des oxydes dans des conditions relativement douces (sans trop chauffer) avec peu d'impact sur le substrat et beaucoup de facilité (Liang et al.). Les matériaux de départ pour la préparation du sol, appelés précurseurs, sont généralement des organométalliques (parfois des sels inorganiques). Le métal central est entouré de ligands de la forme $\text{M}(\text{OR})_x$ avec M le métal et R le groupement alkyl. Comme son nom l'indique, le procédé sol-gel met en jeu deux états de la matière :

- Le sol est une suspension stable de particules colloïdales dans une phase liquide. Cette stabilité s'explique par la taille assez dense des particules par rapport au liquide, mais assez petite pour que les forces gravitationnelles ne s'y exercent pas. Des forces de répulsions s'exercent entre les particules empêchant ces dernières de s'agglomérer. Lorsqu'un additif permet d'annuler ces charges répulsives, le

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

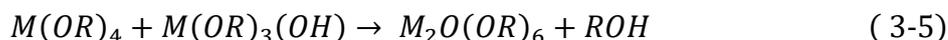
système s'effondre sur lui-même donnant la formation d'un gel (Sanjay and Pradeepan).

- Le gel est un réseau solide poreux en 3 dimensions. La taille de ses particules le rend généralement transparent. La première étape de la polymérisation du précurseur est l'étape d'hydrolyse par substitution nucléophile d'un groupement alcoyle par l'eau:



Toutes les réactions sont des substitutions nucléophiles. Pour cette raison, les tailles des groupements alcoyles ainsi que l'électronégativité de leurs sites réactifs jouent des rôles très importants dans la vitesse de réaction. Le choix du type de précurseur peut donc s'effectuer par rapport à ces critères (Sanjay and Pradeepan).

Une deuxième étape dans le processus sol-gel est la condensation. C'est une réaction durant laquelle des ponts se forment entre les molécules. Les réactions d'hydrolyse et de condensation ne sont pas indépendantes les unes des autres. Elles ont lieu en même temps :



Afin de réaliser des couches minces, la technique de dépôt par spin-coating (Figure 72) a été utilisée. Cette méthode consiste à déposer la solution sur un substrat avant de la mettre en rotation. Cette rotation très rapide entraîne l'homogénéisation de la couche ainsi que l'évaporation du solvant. Trois paramètres sont contrôlés lors des dépôts : la vitesse de rotation, l'accélération de la tournette et enfin le temps de dépôt. Les principaux avantages de ce type de dépôts reposent sur la bonne homogénéisation des couches déposées sur des petites surfaces. La formation de la couche s'effectue en deux étapes :

- Le dépôt du sol sur le substrat par centrifugation (spin-coating en anglais) et qui consiste à déposer quelques gouttes de solution au centre d'un substrat à l'aide d'une seringue, puis de faire tourner, à une vitesse fixée et une accélération fixée, le substrat. Cette étape dure un temps t fixé par le chimiste. Ce temps permet d'étaler, d'homogénéiser l'épaisseur de couche et est suivi de l'évacuation du solvant (Figure 72).
- La densification de la couche par traitement thermique en déshydratant le réseau (Hiroaki Hirashima, Awazu).

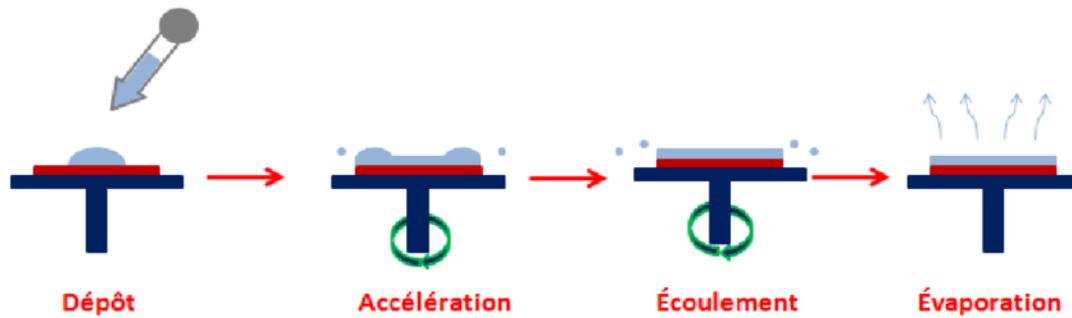


Figure 72 : Schéma explicatif de la méthode de dépôt par spin-coater

Le bon contrôle des différents paramètres du dépôt permet une bonne homogénéité de la couche et répétabilité de son épaisseur. Pour notre étude, notamment pour nos simulations numériques, il est important de connaître précisément les épaisseurs des couches déposées. En effet, cela permet de quantifier l'énergie lumineuse absorbée par la couche, et de ce fait, quantifier celle qui pénètre dans le système.

❖ Protocole de dépôt de sol-gel de SiO_2 :

Les couches de sol gel de SiO_2 sont préparées à partir du précurseur de methyltriethoxysilane (MTEOS), d'éthanol et d'une solution aqueuse d'HCl de pH 2 (soit de concentration 0.1M). Les doses écrites dans ce paragraphe sont à titre indicatif et peuvent être doublées pour avoir une quantité de solution plus importante.

10 mL de précurseurs MTEOS sont prélevés à l'aide d'une pipette et sont versés dans une fiole jaugée où sont ajoutés 10 mL d'éthanol puis 6 mL de la solution aqueuse d'HCl. Cette solution est ensuite chauffée au bain-marie à 333K et est contrôlée par un thermomètre. La solution est mélangée durant cette étape à l'aide d'un barreau magnétique plongé dans la solution, de manière à homogénéiser le mélange. La solution est chauffée durant 45 minutes puis plongée dans de l'eau froide pour un refroidissement rapide. Un échantillon de verre est ensuite placé sur la cible du spin-coater SPS 150i et aspiré à l'aide d'un flux d'air permettant de fixer l'échantillon lors du dépôt. La solution est prélevée à l'aide d'une seringue contenant un filtre de $0.45 \mu\text{m}$, et déposée sous forme d'un ménisque au centre du verre. On démarre par la suite le spin-coater de dépôt permettant d'avoir une épaisseur de couche donnée. Dans notre cas, des études antérieures internes à Saint-Gobain nous ont permis de choisir les paramètres de dépôt ($v=1000\text{tr}$, $a=1000$, $t=60\text{s}$) pour avoir une épaisseur de couche de $1 \mu\text{m}$. Une fois le dépôt terminé, l'échantillon est recuit dans l'étuve ventilée Memmert série U à 352K pendant 1h. Cette étape permet de faire réticuler le sol-gel et de faire évaporer le maximum d'oxygène. Puis, l'échantillon est refroidi à température ambiante quelques minutes sous sorbonne.

Pour pouvoir faire des mesures d'épaisseur de couches déposées, et juste avant le dépôt nous avons ajouté sur le bord de l'échantillon un adhésif polyimide appelé kapton. Il

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

sera retiré après recuit de la couche, permettant de créer une différence de marche nette entre la couche et le substrat. Ainsi, la hauteur de cette marche nous renseignera sur l'épaisseur de couche déposée (détaillés dans la section 1.2.3).

3.1.2.2 Dépôt par une voie physique : couche mince de TiO_2

Des essais de couches minces de TiO_2 déposées par voie chimique ont été réalisés mais n'ont pas abouti. Ceci est dû à l'instabilité de la couche. Nous avons donc déposé par la suite des couches minces de TiO_2 par voie physique.

Industriellement, les couches minces de TiO_2 sont réalisées par la pulvérisation cathodique magnétron. C'est une technique de dépôt de couches minces faisant partie de la famille des dépôts physiques en phases vapeurs dites Physical Vapor Deposition (PVD). C'est la méthode la plus utilisée dans l'industrie verrière, car elle possède de très nombreux avantages comme la possibilité de déposer des couches homogènes sur de très grandes surfaces. Elle permet une vitesse de dépôt relativement rapide donnant à limiter l'incorporation d'impuretés, la possibilité de contrôler facilement de nombreux paramètres de dépôts (pression, température du substrat, puissance) et la possibilité de déposer successivement plusieurs couches. (Haeffele: "Stage: Etude de l'impact d'un laser UV pulsé sur une couche mince de dioxyde de titane")

D'une manière générale, le principe de la pulvérisation cathodique repose sur l'interaction entre une espèce ionique gazeuse (plasma) avec une cible solide du matériau à déposer (Figure 73). Le gaz à ioniser (très souvent de l'argon) se trouve entre la cible (cathode) et les parois de la chambre de dépôt (anode). Il est soumis à une très forte différence de potentiel de plusieurs centaines de volts et s'ionise (l'espèce Ar^+ est formée). Les cations sont attirés vers la cible et la percutent. C'est ce qui provoque la pulvérisation des matériaux de cette dernière (le transfert de moment et l'élévation de la température sont à l'origine de l'expulsion des espèces (Barrès Thomas)). Afin d'améliorer le procédé de dépôt, des aimants permanents peuvent être utilisés. Ils forment un champ magnétique permettant de piéger les électrons secondaires émis à la cathode et les dévier en trajectoire hélicoïdale. Le taux d'ionisation du gaz plasmagène est alors considérablement augmenté ainsi que les vitesses de dépôt (Billard and Perry).

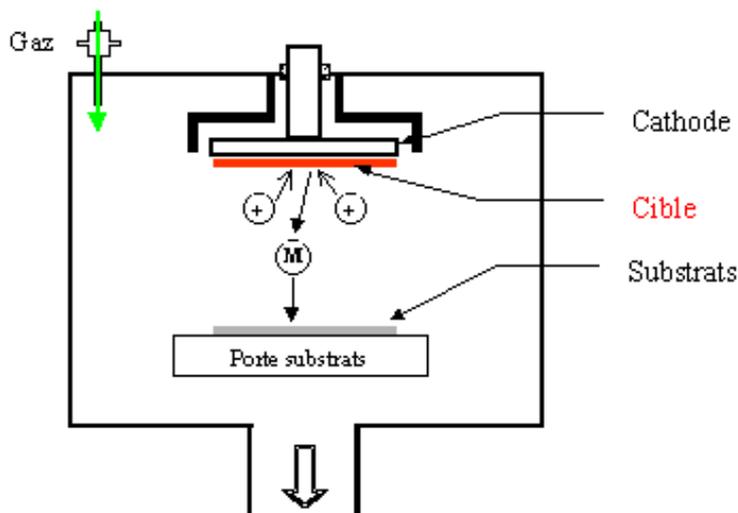


Figure 73 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique

Les couches minces magnétron sont déposées sur des plaques de verre de type float (PLC) de dimension 30 cm x 30 cm. La cible utilisée est une cible de TiO_x sous-stoechiométrique et le flux d'oxygène est fixé à 2 sccm (« standard cubic centimeters per minute » autrement dit, une unité de mesure en cm^3/min dans les conditions standards de températures et de pressions du fluide). Les couches minces de TiO_2 sont déposées par pulvérisation cathodique dynamique, avec un défilement du substrat sous la cible.

Nous avons par la suite mesuré certaines propriétés physico-chimiques nécessaires pour simuler la propagation de la chaleur dans la couche.

3.1.2.3 Propriétés physiques et caractérisations des couches déposées

Dans le cas de la couche de SiO_2 , l'épaisseur de couche est déterminée à partir de la différence de marche créée lors du processus de dépôt et est mesurée par microscope électronique à balayage (MEB) (colonne Gemini Zeiss), sous vide, avec un détecteur d'électrons secondaires. Une tranche de l'échantillon est préparée par fracturation à l'aide d'une pointe chaude. L'échantillon étudié étant isolant, il est nécessaire de métalliser la surface pour évacuer les charges induites par le faisceau d'électrons du MEB en mode haute résolution (vide poussé) : dans notre cas, 0.8nm d'épaisseur de platine ont été appliqués pour la métallisation (épaisseur optimale pour ce type d'échantillon). Le platine n'a pas d'impact sur le contraste (il le réduit même un peu). Les acquisitions sont faites à partir d'électrons secondaires nous permettant d'accéder à l'information topographique de la surface et est représentée sur la Figure 74. La mesure s'est faite sans inclinaison de l'échantillon (non tilted), permettant d'obtenir une valeur non biaisée des distances latérales.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

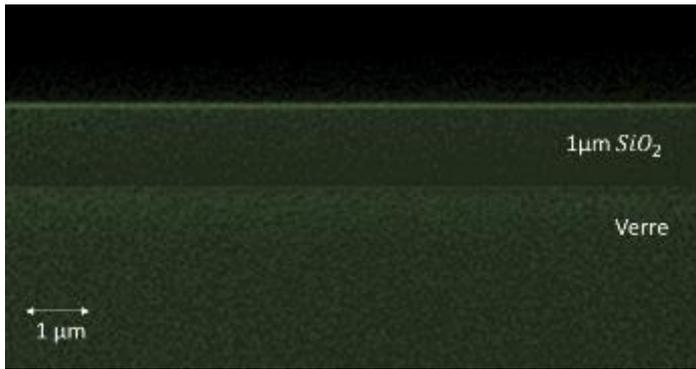


Figure 74 : Image MEB d'électrons secondaires de la couche de SiO₂ déposée par sol-gel. (Épaisseur 1 µm)

La couche est bien définie en surface et son épaisseur est estimée à 1.1 µm (sur 2 zones) avec une marge d'erreur de ~0.1 µm. Elle est globalement homogène à ±0,1 µm, sauf sur les côtés de l'échantillon où il peut y avoir des effets de bords faisant diminuer l'épaisseur de couche.

Remarque : la couche évolue sous le faisceau d'électrons. Pour cette raison, le cliché a été acquis à faible grandissement (~10 000). Si on focalise trop le faisceau, la couche se rétracte et l'épaisseur apparaît plus faible au niveau de la partie centrale de l'image.

Dans le cas du TiO₂, une épaisseur de 100nm théorique est déposée. Cette épaisseur est vérifiée par mesure de topographie de surface par microscope à force atomique (AFM) BRUKER ICON. Une valeur de $99 \pm 1\text{nm}$ est obtenue à 5 endroits différents, ce qui est très proche des 100nm souhaités.

Connaissant les épaisseurs des couches, les indices de réfraction sont déterminés à partir de mesures par ellipsométrie spectroscopique. Nous avons utilisé l'appareil VASE (gamme spectrale de 250 à 2500nm). A partir de cette mesure, plusieurs méthodes de calcul permettent de mesurer/calculer un indice de réfraction. Nous avons choisi d'utiliser la loi de Cauchy qui permet de calculer un indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour un milieu transparent donné (un exemple est donné dans l'article de (Chartier Germain) pour déterminer l'indice d'un verre).

La mesure à l'ellipsométrie a aussi permis de vérifier l'homogénéité de l'épaisseur de la couche à partir de l'indice de réfraction mesuré juste avant, en faisant des mesures de type cartographie. La Figure 75 présente la cartographie d'épaisseurs optiques obtenues pour l'échantillon du TiO₂. Les dépôts sont globalement homogènes. Un léger gradient d'épaisseur est cependant distingué dans le sens orthogonal au sens de défilement du dépôt. Celui-ci provient de la vitesse de dépôt inhomogène entre la partie du substrat qui se trouve directement sous la cible et la zone périphérique du substrat (la cible étant moins large que le substrat).

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

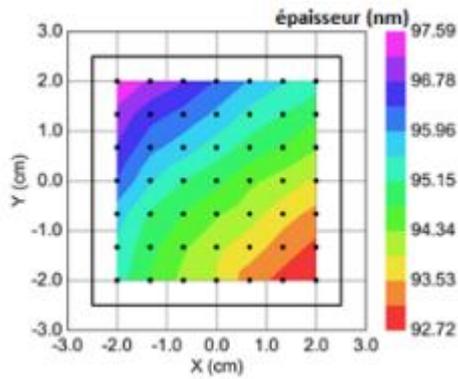


Figure 75 : Cartographie par ellipsométrie d'un échantillon TiO_2 magnétron $5 \times 5 \text{ cm}^2$ d'épaisseur visée de 100nm (Haeffele: "Stage: Etude de l'impact d'un laser UV pulsé sur une couche mince de dioxyde de titane")

Pour la suite de notre étude, étant de l'ordre de 5% maximale de l'épaisseur de couche, cette inhomogénéité a été négligée.

A partir des épaisseurs de couche mesurées, l'indice de réfraction est mesuré par ellipsomètre VASE en utilisant la même méthode que pour le substrat. La Figure 76a représente le spectre de l'indice de réfraction dans le cas du TiO_2 . De même, le coefficient d'absorption a aussi été mesuré, comme pour le substrat et est représenté sur la Figure 76b.

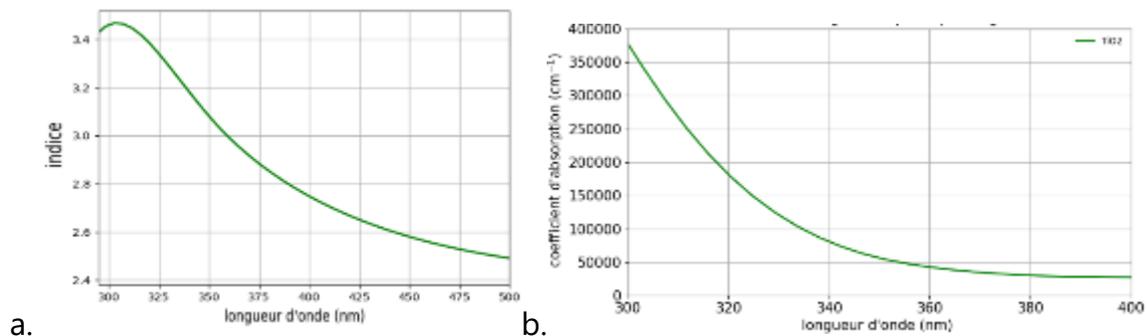


Figure 76 : Spectre du TiO_2 a. indice de réfraction b. coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde

Contrairement au substrat, il est plus difficile de trouver les informations sur les propriétés des couches minces qui sont différentes des propriétés des matériaux massifs (Ben-Khemis). Sur la Figure 77 sont représentés les spectres des deux couches.

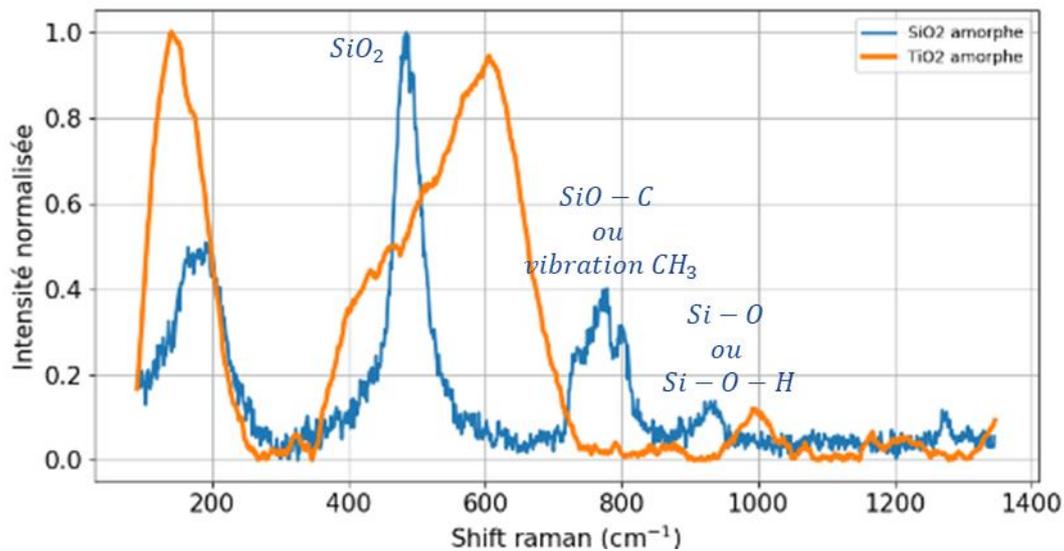


Figure 77 : Spectre Raman des deux couches déposées : en bleu le cas du SiO_2 déposé par voie sol-gel (différent de la silice) et en orange le TiO_2 amorphe

Dans le cas de la couche de SiO_2 , on observe la présence de composés organiques. Néanmoins, le SiO_2 et le TiO_2 possèdent plusieurs polymorphes cristallins qui peuvent se former le long du traitement thermique. Les Figure 78a et b présentent les domaines de stabilité des polymorphes de TiO_2 et de SiO_2 . Ainsi, selon la littérature, le TiO_2 (Zhang and Banfield) peut se cristalliser en deux formes cristallines différentes, l'anatase (une forme de basse température, pour $T > 800\text{K}$) et le rutile (une forme à haute température $T > 1100\text{K}$) avec des domaines de cristallisation qui diffèrent par leur cinétique. Dans certaines conditions (notamment de pression), il est possible de former une phase intermédiaire : le brookite (Di Paola, Bellardita, and Palmisano). Pour la même composition chimique, ces phases cristallines possèdent une structure et des propriétés physiques différentes (voir Tableau 13). La phase de TiO_2 amorphe pure est moins étudiée car, elle se cristallise rapidement même à basse température, en anatase. Pour la formation du brookite, il n'y a pas de température seuil. C'est une structure qui peut apparaître à température ambiante comme à haute température mais dans des conditions de pression bien définies (Dachill, Simons, and R. Roy).

La silice amorphe et les polymorphes de SiO_2 ont fait l'objet de plusieurs études et sont bien connus. Les paramètres clés importants pour notre étude, sont également répertoriés dans les Tableau 13 et Tableau 7. La structure et les propriétés du SiO_2 sol-gel dépendent forcément de l'histoire thermique et du contenu résiduel de l'eau dans la couche. Comme première approche, nous avons utilisé les données de la littérature sur le SiO_2 amorphe pour les couches obtenues à partir de l'état sol-gel.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

	TiO₂	SiO₂
Cristallisation	$T_{\text{Anatase}} = 800\text{K}$ (Meyer et al.)	$T_{\text{quartz}} = 973\text{-}1023\text{K}$
	$T_{\text{Rutile}} = 1000\text{K}$ (Meyer et al.)	$\Delta H_{\text{quartz}} = 910,7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$T_{\text{Brookite}} -$ (Dachill, Simons, and R. Roy)	$\Delta S_{\text{quartz}} = 41,55\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$T_{\text{Trydimite}} = 1073\text{-}1273\text{K}$
		$T_{\text{Crystoballite}} = 1053\text{K}$ (Bosq)
Fusion	$T_{\text{fusion}} = 2130\text{K}$ (Kadri et al.)	$T_{\text{fusion}} = 1986\text{K}$ (Bosq)
	$\Delta H = 46,02\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1*}$	$\Delta H = 7670\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Bosq)
	$\Delta S = 21,61\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1*}$	$\Delta S = 181,785\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1*}$
Ebullition	$T_{\text{eb}} = 3246\text{K}$ (Advances-Materials-Manufacturer)	$T_{\text{eb}} = 2973\text{K}$ (Bosq)
	$\Delta H = 488,48\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1*}$	$\Delta S = 56,961\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1*}$
	$\Delta S = 128,49\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	

Tableau 13 : Température de transition de phase, enthalpies et entropies de transformation de TiO₂ en couche mince et SiO₂ massif

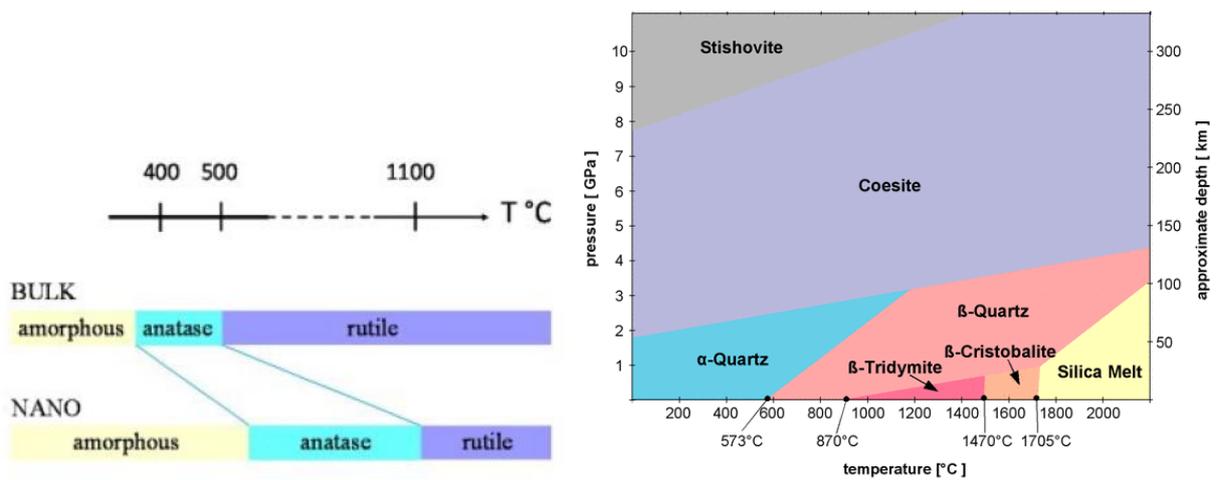


Figure 78 : Domaine de stabilité des polymorphes de a. TiO₂ (adaptation du Tableau 13), b. SiO₂ (Heaney Prewitt, Gibbs)

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

	$k(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$\rho (\text{kg.m}^{-3})$	$C_p (\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$D_{th} (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	$\alpha (\text{cm}^{-1})^*$	$l (\mu\text{m})^*$	n^*	ϵ
SiO₂	1,4 **	1400 **	703**	$1,0.10^{-6}$	698	14	1,45	0,93
TiO₂	5 (Kim D. J. et al.)	4050 (CDC)	683 (Lelementarium Product)	$1,8.10^{-6}$	47790	0,21	2,9	0,71
Substrat de verre PLC	1,05 (SClglass)	2575 *	804*	$5,1.10^{-7}$	28	360	1,56	-

Tableau 14 : paramètres des matériaux utilisés en couche mince et en bulk pour le substrat. *Valeurs mesurées à SGR **Valeurs provenant de (SClglass) à 355 nm pour les paramètres optiques.

Comme les propriétés optiques des couches sont déterminantes pour la suite des simulations de l'interaction avec un laser, les indices de réfraction optique, les spectres d'absorption et les coefficients d'absorption des couches ont été mesurés. La Figure 76 représente les spectres d'indice et ceux du coefficient d'absorption du TiO₂. On peut y voir, que cette couche est absorbante à la longueur d'onde du laser. De plus, son indice de réfraction est différent de celui du substrat. Finalement, les valeurs retenues sont récapitulées dans le chapitre 2 (voir 2.2.2). Dans le tableau 14, on remarque que la densité du SiO₂ déposée par voie sol-gel est de l'ordre de 1,4 soit bien inférieures que celle de la silice pure (2,2). On peut expliquer cette différence par le fait que la couche déposée est probablement poreuse et organique.

3.2 SOURCES DE CHALEUR ET TRAITEMENT THERMIQUE

L'étude de cette thèse se porte sur le traitement thermique par laser. Nous avons cependant eu besoin de traiter thermiquement le substrat de notre échantillon au four, pour des courbes de calibration de température fictive discutées dans le chapitre 4. Le traitement thermique au four est homogène sur tout l'échantillon.

3.2.1 Recuit dans le four

Le four Nabertherm a moufle série LE 1100 a servi à faire des recuits de calibrations, détaillés dans le Chapitre 4. Les températures de recuits sont 895K, 923K, 948K, 973K, 998K, 1023K. Pour contrôler ces températures, nous avons positionné une sonde de thermocouple tout prêt de l'échantillon, avec une précision de mesure de 0,01K. Elle a été branchée à un oscilloscope permettant d'enregistrer la température dans le four.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

Plusieurs échantillons ont été recuits en même temps. Leur taille est de l'ordre du cm^2 . Ils ont été déposés sur un support constitué d'un wafer de silicium déposé sur des réfractaires afin de positionner l'échantillon au centre du four (Figure 79a). La durée de recuit a été contrôlée à l'aide de deux chronomètres. Les échantillons sont déposés dans le four à chaud. A la fin du recuit, le support de silicium est retiré avec les échantillons dessus et déposé sur une plaque de tricot d'acier pour favoriser le refroidissement tout en évitant un choc thermique (Figure 79b).

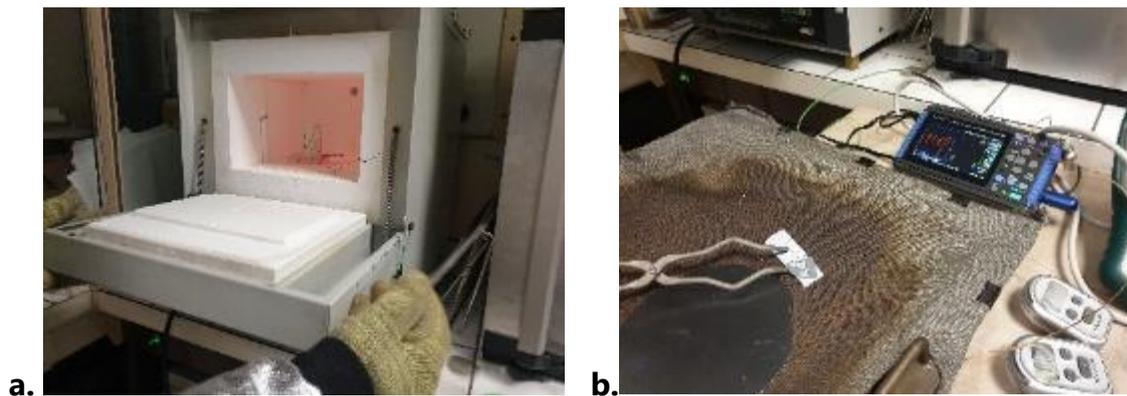


Figure 79 : Photo de la manipulation de recuit au four : a. échantillons sur réfractaires dans le four, b. échantillon sur support de silicium sur plaque de tricot d'acier

3.2.2 Laser UV

Le laser TruMark 6330, commercialisé par Trumpf, utilisé dans notre recherche, est un laser impulsionnel UV nanoseconde de type Nd : YVO4 avec une fréquence triple (355 nm ; 10-80 kHz, 0.4-20kW, Q-switch 5-14 ns) et un rayon du faisceau w_0 de 15 μm (donnée fournie par le constructeur).

La Technique du Q-switch permet à un laser de produire un rayonnement court et intense à forte puissance crête. Elle est conçue sur le principe d'augmenter les pertes lors du pompage dans le dispositif du laser. « Un Q-switch peut donc être considéré comme un modulateur d'intensité qui crée des pertes à l'intérieur de la cavité laser, avec un taux de répétition élevé » (Darde Franck).

La Figure 80 représente l'équipement utilisé. Il est composé d'un objectif répondant aux caractéristiques suivantes : hauteur: 54 mm ; diamètre : 99 mm ; distance focale f : 100mm (modifiable de $\pm 2.7\text{mm}$); distance de travail : 188mm. Ces paramètres délimitent une zone de marquage de 50x50 mm.

L'échantillon, à marquer, est maintenu sur une platine amovible et motorisée en x et y. En revanche, lors du marquage, c'est le dispositif optique qui se déplace pour reproduire

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

le pattern dessiné sur le logiciel (voir paragraphe sur le traitement des échantillons).

De plus, le dispositif fonctionne avec un système d'aspiration qui permet d'aspirer et de filtrer correctement les gaz et poussières générés par le rayonnement laser qui peuvent être nocifs pour la santé. Le débit du flux d'air est de 125m³/h, et la pression différentielle est de 150mbar.



Figure 80 : Photo de l'équipement du laser Q-switch utilisé

On note que la particularité du laser Q-switch est que le couple puissance crête³-durée d'impulsion n'est pas indépendant. En effet, chaque fréquence du laser a un couple qui lui est propre et qui dépend du temps d'accumulation de l'énergie dans le principe Q-switch, comme décrit dans le Tableau 15. C'est en jouant sur la fréquence que nous allons pouvoir sélectionner le couple puissance-durée d'impulsion souhaités.

Fréquence (kHz)	Puissance crête P (kW)	Durée d'impulsion τ (ns)	Energie d'impulsion (μ J) $E_p = P * \tau$	Vitesse de balayage (mm/s)
10	20	5.5	110	650
20	14	7	98	1300
30	8.5	8.5	72.25	1950
40	4	10	40	2600
50	2	11	22	3250
60	1.05	12	12.6	3900
70	0.5	13	6.5	4550
80	0.4	14	5.6	5200

Tableau 15 : Caractéristiques de l'impulsion en fonction de la fréquence utilisée

³ La puissance crête correspond au maximum de la courbe de l'impulsion.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

(fréquence, puissance et durée d'impulsion communiquées par Trumpf à notre demande)

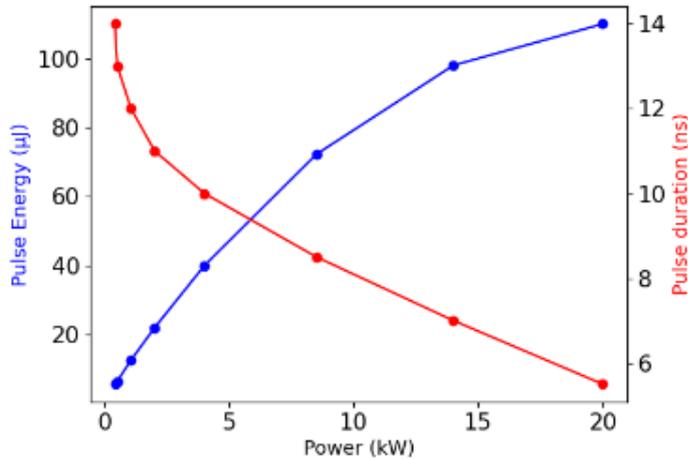


Figure 81 : Dépendance des paramètres de puissance crête, d'énergie et de durée d'impulsion du laser Q-switch

Dans le cadre de cette thèse, nous avons souhaité étudier les transformations liées à une unique impulsion. Pour ce faire, nous allons déplacer le faisceau avec une vitesse constante choisie par défaut par le logiciel (mais modifiable si souhaitée) pour qu'il n'y ait pas de recouvrement spatial entre deux impacts. La distance entre impact est par défaut de $65 \mu\text{m}$, soit un peu plus que deux fois le diamètre du faisceau (par exemple, pour la fréquence de 50kHz , nous avons $\Delta_{xT} = \frac{v}{f} = 65\mu\text{m}$). Les vitesses de balayage pour toutes les fréquences sont données dans le *Tableau 15*.

Le mouvement du faisceau pourrait avoir un impact sur le recuit, car il a lieu même pendant l'impulsion. Pour étudier cet impact, on calcule le déplacement Δ_{xT} durant l'impulsion :

$$\Delta_{xT} = v \cdot \tau = 3,25 * 11.10^{-9} = 37,75 \text{ nm (Toujours dans le cas de } f=50\text{kHz)}$$

Δ_{xT} est très inférieur aux dimensions du spot laser, donc le mouvement du faisceau lors de l'irradiation d'un spot est négligeable.

On étudie si l'espacement de $65 \mu\text{m}$ est suffisant pour éviter une interaction croisée du phénomène de diffusion de la chaleur entre les différents impacts.

Pour cela, on compare le rayon du faisceau w_0 avec la distance l_{th} que la chaleur aura parcouru en un temps donné (défini par la vitesse de balayage et les $65 \mu\text{m}$) en prenant

en compte le coefficient de diffusivité thermique D_{th} . On a $l_{th} = \sqrt{D_{th} * \frac{65}{v_b}}$, avec v_b la

vitesse de balayage décrite dans le *Tableau 15*. Quel que soit cette vitesse, on a $w_0 > l_{th}$ pour les deux matériaux étudiés. L'effet de la diffusion thermique entre impulsion est donc négligé. De plus, on verra que la température aux bords du faisceau est très proche de la température ambiante (partie 2.2.2.4). Cela confirme qu'il n'y a pas d'effets de recouvrement de diffusion de chaleur entre impulsions.

Traitement des échantillons :

Le laser est contrôlé à distance par les logiciels Trutops mark et Trumpf CAD installés sur un ordinateur dédié au dispositif. Le premier logiciel permet de contrôler le laser et le second permet de dessiner des patterns, comme représenté sur la Figure 82, que le laser réalise par la suite.

N°-	0	0	0	0	0	0	0	0
f (kHz)	10	20	30	40	50	60	70	80
v (mm/s)	650	5200	5200	5200	5200	5200	5200	5200

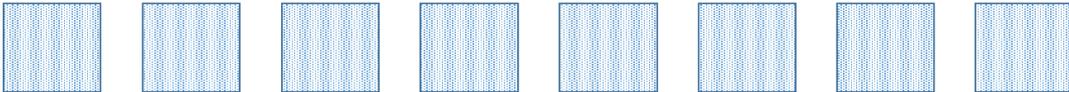
The figure shows a table of parameters for laser processing and a row of eight square patterns below it. Each pattern is a square filled with a grid of small dots, representing the laser impact pattern. The patterns vary in the density of the dots, corresponding to the frequency (f) values in the table above. The scanning speed (v) is constant at 5200 mm/s for all patterns except the first one, which is at 650 mm/s.

Figure 82 : Schéma du pattern sur le logiciel CAD que la laser réalise composé de carrés d'impacts mono-impulsionnel qui diffère par la fréquence f (impliquant la puissance et la durée d'impulsion du Q-switch, voir tableau 15) et la vitesse de balayage.

Avant chaque écriture, il est nécessaire de régler la focalisation du laser sur notre échantillon. Pour cela, il suffit simplement d'entrer dans le logiciel Trutops mark l'épaisseur de l'échantillon, et la platine se déplace de la distance nécessaire (avec une précision de 0,01mm). Cette focalisation peut être vérifiée expérimentalement à l'aide de spot sous forme de croix. (Les deux croix doivent être alignées sur le même plan, sur la surface de l'échantillon, soit avoir le même point central. Sinon, il est possible de déplacer l'échantillon sur l'axe z manuellement).

Pour notre étude, les échantillons sont traités avec un pattern de forme carré, constitué de lignes d'impacts, comme représenté sur la Figure 83. Le nombre important de ces impacts nous a permis d'étudier la reproductibilité des modifications observées. Ce carré à une dimension de 2mm. Pour étudier différents paramètres laser, plusieurs carrés sont dessinés sur le logiciel CAD en y appliquant les paramètres souhaités.

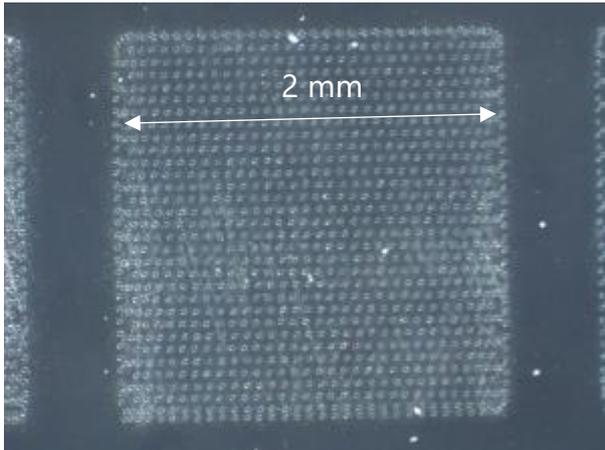


Figure 83 : Photo à la loupe binoculaire X40 d'un échantillon de verre flotté recouvert d'une couche de TiO_2 (déposé par magnétron), après traitements par laser (observation d'impacts), sur un support noir, éclairé à la lumière blanche.

3.3 CARACTERISATION DES MODIFICATIONS INDUITES PAR LE TRAITEMENT LASER UV

Après irradiation laser, nous avons cherché à étudier toutes les modifications induites par ce traitement thermique. Différents impacts ont été étudiés selon l'énergie d'impulsion du laser déterminé par la puissance et la durée d'impulsion. Dans un premier temps, nous avons voulu étudier les modifications des propriétés physiques de nos échantillons. Or, les impacts sont de l'ordre de $30\ \mu\text{m}$ de diamètre (taille du diamètre du faisceau du laser). Cette dimension est bien inférieure au diamètre du faisceau de l'ellipsomètre (environ $1\ \text{mm}$). Nous n'avons donc pas pu utiliser l'ellipsomètre, à notre disposition, pour étudier les modifications d'indice optique (l'appareil aurait moyenné en une mesure, l'indice optique d'une zone de plusieurs impacts). Une autre méthode a donc été utilisée. Il s'agit d'une mesure de phase par mesure de « quantitative phase microscopy » (QPM). Dans un second temps, nous avons étudié l'environnement des modifications observables. Nous nous sommes intéressés d'abord à la morphologie de ces impacts en mesurant leur topographie par microscope à force atomique (AFM) et par Interférométrie à décalage de phase (PSI). Pour comprendre la forme des cratères, nous avons fait des mesures MEB avec une analyse EDS nous permettant de connaître la composition chimique des éléments autour et dans le cratère. Par la suite, nous avons étudié les modifications structurales de notre échantillon par spectroscopie confocale Raman. Des mesures MEB avec une analyse EBSD ont aussi été faites. Elles permettent d'affirmer des changements de phase induits par irradiation laser et observés par spectroscopie Raman.

3.3.1 Modification d'indice

Pour étudier les variations d'indice avec une bonne résolution (allant jusqu'à 10^{-3}), nous avons utilisé une mesure par QPM (quantitative optical phase microscopy). Cette méthode consiste en la mesure de déphasage qui se produit lorsque les ondes lumineuses traversent un objet optiquement plus dense. Ce déphasage est mesuré à partir de trois photos et à une profondeur qui diffère, pris au microscope optique Olympus BX, par un dispositif de piézo-électrique PICFOC P721-SL2. Nous avons choisi de prendre des photos à $\pm 3 \mu\text{m}$ de focalisation pour englober nos couches minces.

En utilisant le logiciel QPM software, nous avons représenté sur la Figure 84a en couleur, la différence de phase normalisée mesurée sur un exemple d'impact. La ligne pointillée, sur la Figure 84b, montre la position où est calculée la différence d'indice à partir de l'équation suivante: (Roberts et al. ; Bellair et al.)

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi\Delta n Z}{\lambda} \quad (07)$$

Avec z qui représente la zone de focalisation choisie, λ représente la longueur d'onde de la source, $\Delta\varphi$ le déphasage mesuré et Δn la différence d'indice

Nous avons utilisé une source de lumière blanche avec un filtre vert ayant une longueur d'onde de $\lambda=546 \text{ nm}$.

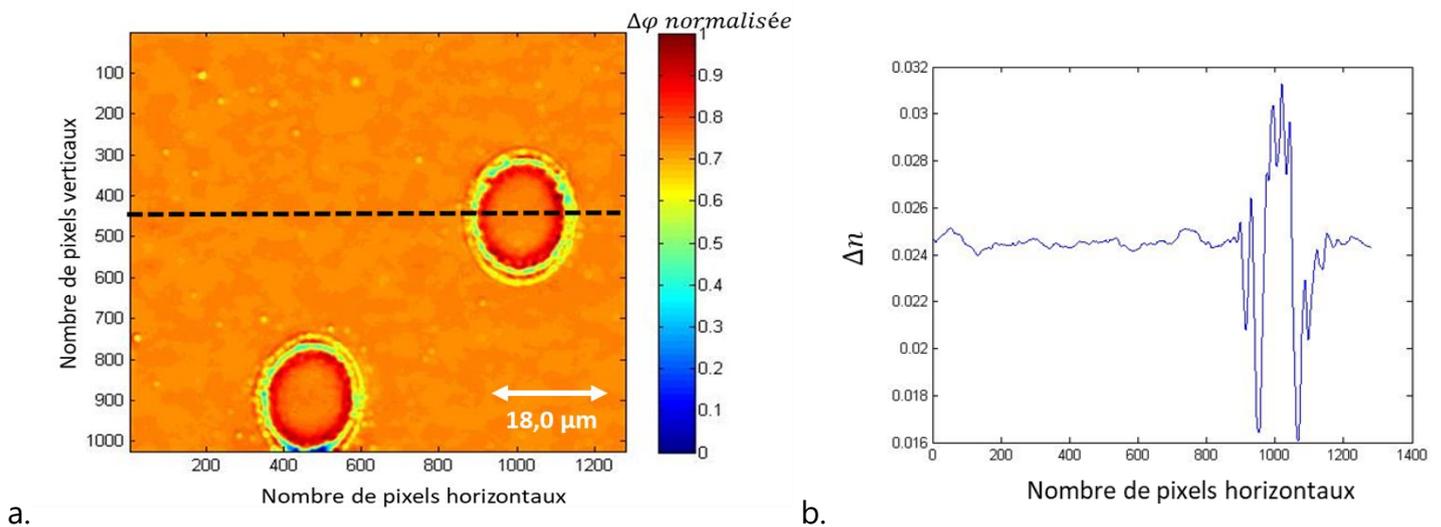


Figure 84 : a. Photo du microscope optique (objX20) représentant le décalage de phase par mesure QPM, b. Mesure du changement d'indice sur la ligne pointillé de a.

3.3.2 Caractérisation de Morphologie des impacts

L'observation préliminaire des modifications induites par le laser est faite à la loupe

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

binoculaire Optika, avec un zoom x40, pour avoir une vue d'ensemble des carrés d'impact laser et ainsi voir si déjà à cette échelle, on observe des différences entre impacts d'énergies d'impulsions différentes. Pour avoir plus de précision, les échantillons sont ensuite observés au microscope optique Nikon Eclipse LV100 à la lumière blanche en transmission avec un objectif x50.

Pour toutes les fréquences d'impulsion, mentionnées dans le tableau 1, les impacts observés sont représentés sur la Figure 85.

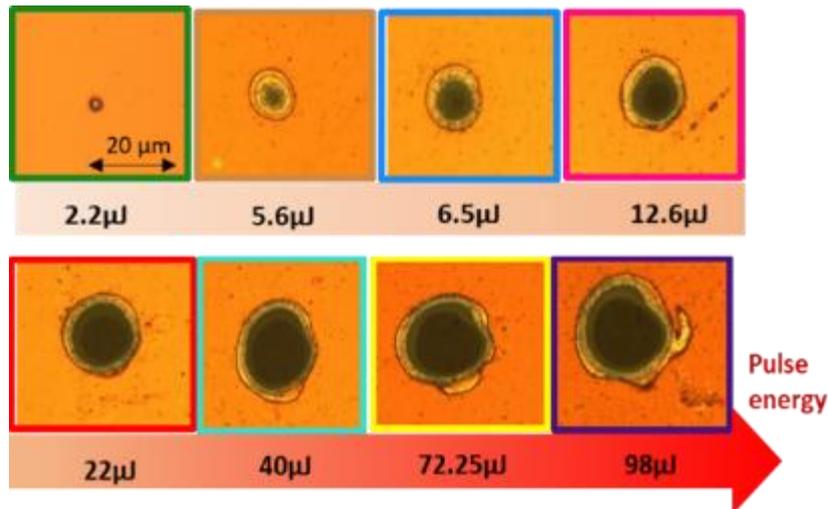


Figure 85 : Photo au microscope optique à réflexion objx50.

La taille et la forme des cratères varient. Nous avons donc mesuré les profils des impacts en fonction des énergies d'impulsion par microscopie à force atomique (AFM) BRUKER ICON de dimension 3100 avec une pointe de type TAP300Al-G en Silicium avec un back coating en aluminium. La constante de raideur de cette pointe est de 40N/m et son rayon est inférieur à 10nm. Le mode tapping a été utilisé. Le principe de la mesure AFM avec ce mode se base sur le contact intermittent de pointe sur la surface de l'échantillon. La précision et l'exactitude des mesures sont à l'échelle atomique (quelques angströms). La microscopie AFM est donc une mesure très sensible et tout à fait adaptée à l'échelle des modifications que nous observons. Une acquisition dure environ 20 à 30 minutes.

Nous avons utilisé le logiciel Nanoscope et Gwyddion pour analyser ces mesures. La Figure 86 représente les mesures faites sur différents impacts en fonction de la fréquence du laser Q-switch sur un échantillon de 100nm de TiO₂ sur substrat de verre PLC. Les cartographies que l'on observe ont subi un traitement de type « flatten » sur le logiciel permettant de lisser les images et ainsi de réduire les artefacts de mesure. On remarque cependant qu'en utilisant ce filtre, il est possible de perdre une partie des informations de la topographie à cause du lissage. Ce filtre ne sera donc utilisé que pour des images d'illustration.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

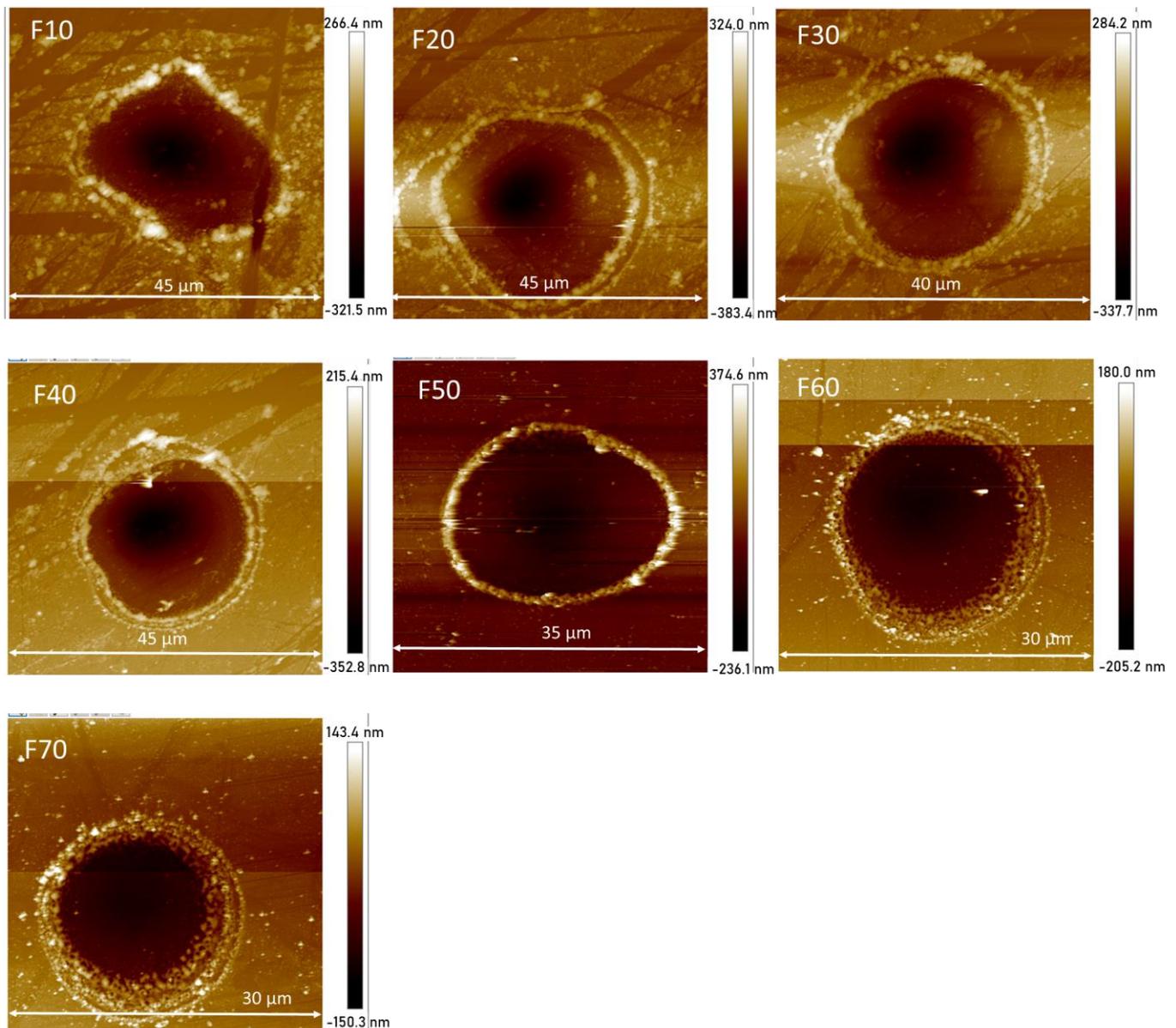


Figure 86 : Mesure AFM d'impacts induits par laser en fonction de la fréquence Q-switch du laser utilisé sur une couche de 100nm de TiO_2 sur substrat de verre PLC.

Nous étions intéressés par étudier la reproductibilité de ces profils en faisant une statistique sur les mesures des profils des impacts de chaque carré. Pour être plus efficace, et gagner en temps, nous avons décidé d'utiliser l'interféromètre à décalage de phase (Phase shift technology) en mode « extended » (c'est-à-dire en lumière polychromatique) avec un objectif 40. La durée d'une mesure est très rapide. Elle est de l'ordre de la minute et permet de faire la statistique sur un grand nombre d'impacts. La résolution à la surface (en x,y) est de $0.55 \mu\text{m}$ et en profondeur de 2.5 nm . La limite de pente mesurable est de 10° avec la normale.

L'interférométrie à décalage de phase permet initialement de faire des mesures de

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

topographie par réflexion. Le logiciel du dispositif nous donne un accès direct sur la topographie de chaque impact mesuré en quelques secondes (Figure 87). Le principe d'un interféromètre est basé sur le décalage de phase entre un point pris comme référence et le reste de la zone étudiée (Photoniques).

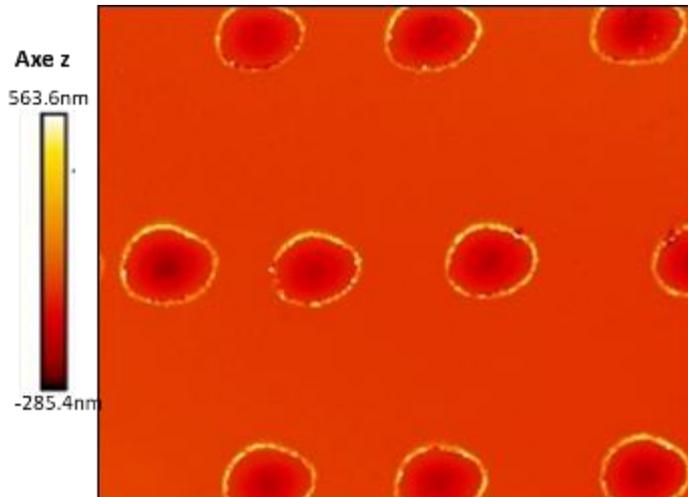


Figure 87: Images pris sur le logiciel du dispositif de l'interféromètre à décalage de phase

Le dioptre créé par la différence d'indice entre la couche et le substrat peut donc créer une réflexion supplémentaire qui est source d'incertitudes dans les mesures de PSI. Pour confirmer nos résultats d'interférométrie, des comparaisons ont été faites avec des mesures topographiques à l'AFM dans plusieurs cratères, (voir exemple sur la Figure 87).

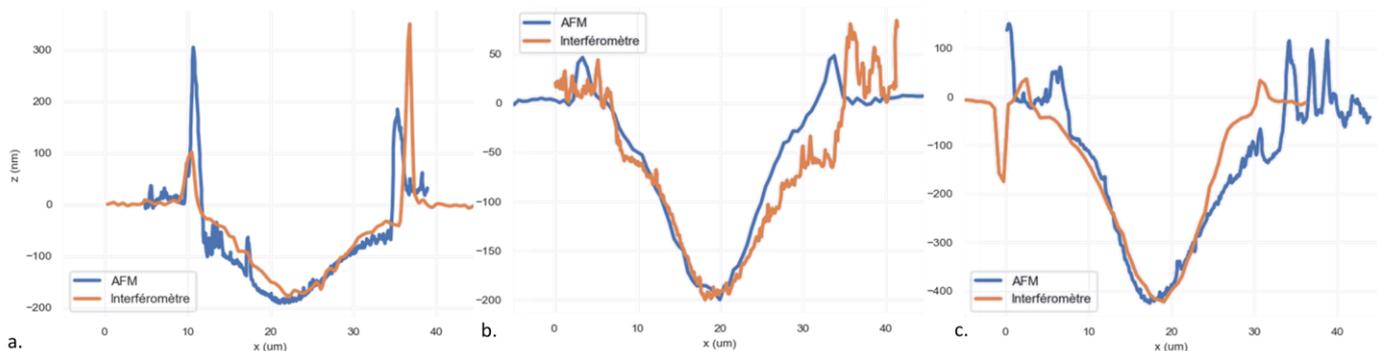


Figure 88 : Exemples de mesure de comparaison de profils de cratère entre une mesure AFM et une mesure à l'interféromètre à décalage de phase pour les différentes énergies d'impulsion : (a) 110µJ 1^{er} cratère ; (b) 110µJ 2^{ème} cratère ; (c) 72.2µJ

Ainsi l'interférométrie nous a permis d'avoir une statistique d'une quinzaine de profils de cratères mesurés rapidement pour chaque énergie d'impulsion. Sur la Figure 89, est représenté un exemple de mesure de quelques cratères de même énergie d'impulsion (sur le même carré).

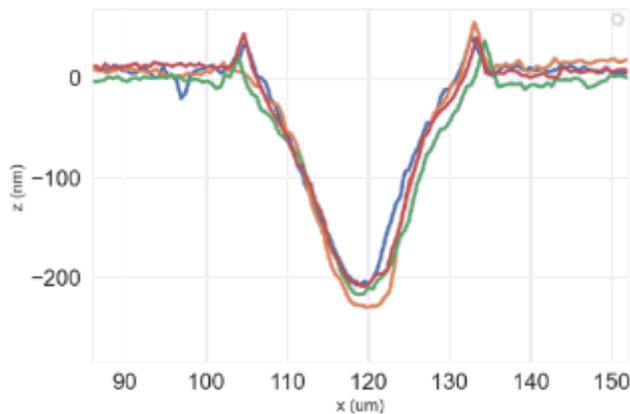


Figure 89 : Exemple de superposition de cratères provenant de l'étude de reproductibilité de cratère induit par irradiation laser à la même énergie d'impulsion ($110\mu\text{J}$) sur un même échantillon

La topographie des cratères (diamètre et profondeur) induite par laser pour une même énergie d'impulsion est bien reproductible.

3.3.3 Analyse chimique

Pour tenter de comprendre s'il y avait des écoulements de matière dans nos cratères, nous avons réalisé des mesures MEB avec une analyse spectroscopique à dispersion d'énergie (EDS), Elle nous a permis d'avoir des informations sur la composition chimique des profils des cratères. Ainsi, nous avons pu conclure si par exemple, le matériau de la couche se retrouvait au fond du cratère.

3.4 CARACTERISATION DES MODIFICATIONS STRUCTURALES

3.4.1 Microscopie à balayage atomique avec analyse EBSD

Dans un second temps, pour étudier les changements de phases, nous avons réalisé des mesures MEB avec une analyse de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). Le microscope à balayage d'électron, utilisé est le Zeiss surpa 55 VP avec une caméra velocity EDAX et APEX et le logiciel d'analyse OIM. Le volume sondé est de $1\mu\text{m}^3$. Pour la mesure EBSD, les paramètres suivant sont utilisés : 20kV, 5nA et de l'azote est utilisé pour avoir une pression inférieure à 30 Pa.

3.4.2 Spectroscopie confocale Raman

Pour étudier les modifications induites par laser du point de vue structural, nous nous sommes intéressés à une étude par spectroscopie Raman.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

La spectroscopie Raman a été choisie car c'est une méthode de mesure non destructive.

Le principe de cette spectroscopie est d'envoyer de la lumière monochromatique à partir d'une source laser, pour exciter le milieu et de récupérer la réponse du matériau. Lorsque les photons incidents interagissent avec les atomes du matériau, des photons sont réémis par l'intermédiaire du phénomène de diffusion inélastique et vont diffuser. Cette dernière est collectée par un détecteur CCD. Les différences d'énergie entre les photons incident et réémis se traduisent par un décalage en fréquence sur les spectres Raman qui peut être traduit en un nombre d'ondes (en cm^{-1}) en fonction de l'intensité de la lumière reçue en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{10^7}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_1(\text{nm})} \right) \quad (07)$$

où $\Delta\omega$ est le décalage Raman en cm^{-1} , λ_0 la longueur d'onde d'excitation (en nm) et λ_1 le spectre Raman en longueur d'onde (en nm).

Le modèle de spectromètre Raman Renishaw haute confocalité inViaTM® Qontor®, avec faisceau 532 nm, 50 mW, a été utilisé. Le volume sondé est de $\sim 1 \mu\text{m}^3$ avec un objectif x100. L'acquisition des spectres s'est faite avec un système de diffraction à 2400 traits/min et un détecteur CCD (Charge Coupled Device) pendant 3 s. La résolution spectrale est de $1,2 \text{ cm}^{-1}$ et la plage spectrale est de [90 à 1347 cm^{-1}] et peut être modifiée en [90 à 3200 cm^{-1}] lorsqu'il est nécessaire d'étudier des modifications structurales à hautes fréquences.

La spectroscopie confocale Raman a été utilisée pour étudier toutes modifications structurales induites par irradiation laser de la couche sur le substrat de verre. Cette étude se divise en plusieurs étapes : l'acquisition des spectres Raman (le plus souvent sous forme d'une cartographie), puis ces spectres sont traités directement sur le logiciel de l'appareil (normalisation, raie cosmiques retirées) et enfin certaines données sont traitées ultérieurement par un code Python développé en interne et dédié aux études de décomposition de spectre Raman par méthode NMF (Non-negative Matrix Factorization).

3.4.2.1 Acquisition des spectres Raman

Plusieurs mesures de spectres Raman ont été effectuées tout au long de cette thèse. Pour pouvoir comparer les amplitudes de spectres mesurées à des jours différents, et pour pouvoir savoir si le laser diminue en puissance au cours de ces jours, un spectre de référence d'un wafer de silicium a été mesuré avant chaque mesure sur les échantillons étudiés. Un exemple de deux spectres mesurés sur le même échantillon de silicium mais à des dates différentes est représenté sur la Figure 90. On peut voir que l'intensité du laser a diminué avec le temps.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

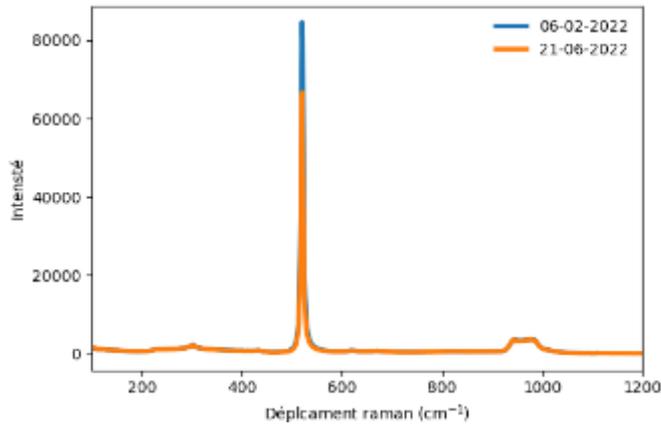


Figure 90 : Spectre Raman d'un wafer de silicium mesuré à deux dates différentes pour évaluer la puissance du laser du Raman

Plusieurs types de mesures sont réalisables sur le microscope Raman. Il y a possibilité d'effectuer des mesures simples et ponctuelles, mais surtout des mesures de cartographies en surface (x,y) et en profondeur (x,z). Pour réaliser ces mesures, une platine motorisée (x,y,z) est montée sous le microscope avec un pas de déplacement en (x,y,z) minimal de 0,1 μm et une précision de 16 nm selon les données du constructeur. Les mesures en profondeur sont particulièrement efficaces pour estimer grossièrement les épaisseurs de couche et surtout pour comprendre les phénomènes impactant la couche et le substrat lors du traitement thermique.

La mesure d'une cartographie consiste à enregistrer les spectres de plusieurs points de l'espace et à traiter l'ensemble des résultats afin d'en tirer le maximum d'informations pertinentes. Les cartographies de surface sont très utiles pour observer les modifications ayant lieu à proximité de l'impact laser. Le logiciel d'acquisition Wire 5.3 permet de réaliser cette opération par l'intermédiaire de la méthode StreamHR. Lors de cette opération, le laser balaye l'ensemble de la zone ciblée avec un pas donné par l'utilisateur (voir

Figure 91). Dans cette étude, les mesures de spectroscopie Raman sont systématiquement couplées à la fonction LiveTrack qui permet de réaliser un focus automatique en surface en tout point de l'échantillon et donc d'améliorer considérablement la qualité des données. Cette fonctionnalité permet également d'afficher une cartographie en trois dimensions, ce qui permet d'identifier les cratères et corréler les modifications structurales avec la variation de topographie.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

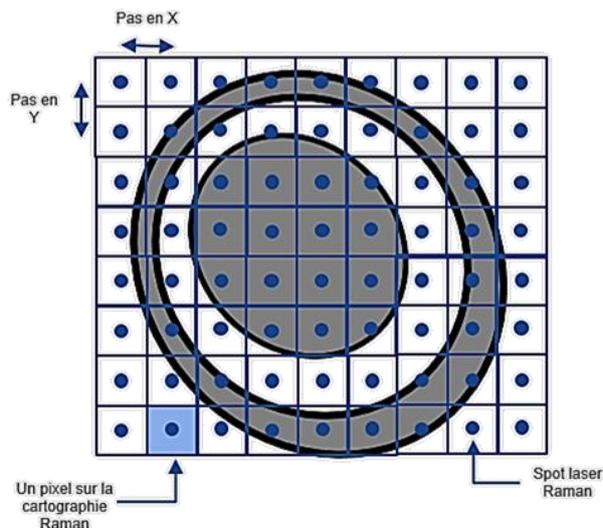


Figure 91 : Schéma explicatif d'une cartographie de spectres Raman en surface sur un impact laser

Pour le besoin de l'étude de la variation de la température fictive dans le substrat et pour avoir la réponse représentative de notre verre, nous avons procédé au préalable à l'étude d'homogénéité de nos 15 échantillons par la spectroscopie Raman. Trois types de mesures Raman ont été faites : une première cartographie en surface, avec un pas de $250\ \mu\text{m}$ (nous permettant ainsi de faire une cartographie sur toute la surface de l'échantillon $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$), avec au total environ 8000 spectres. Les mesures se font avec un laser de 532nm . Une seconde cartographie a été faite au centre de chaque échantillon sur un carré de $500 \times 500\ \mu\text{m}$ avec un pas cette fois ci de $10\ \mu\text{m}$, donnant 2600 spectres environ. La troisième cartographie est de type slice (selon les axes y,z), avec un pas de $500\ \mu\text{m}$ en profondeur (environ 7000 spectres pour chaque cartographie). Le spectre médian de chaque cartographie a été retenu comme le spectre représentatif de notre échantillon et se superposent bien entre eux (Figure 92).

Les mesures des autres cartographies de spectre Raman (notamment ceux d'impact laser) en x,y et en x,z ont été faites avec un pas de $0.2\ \mu\text{m}$.

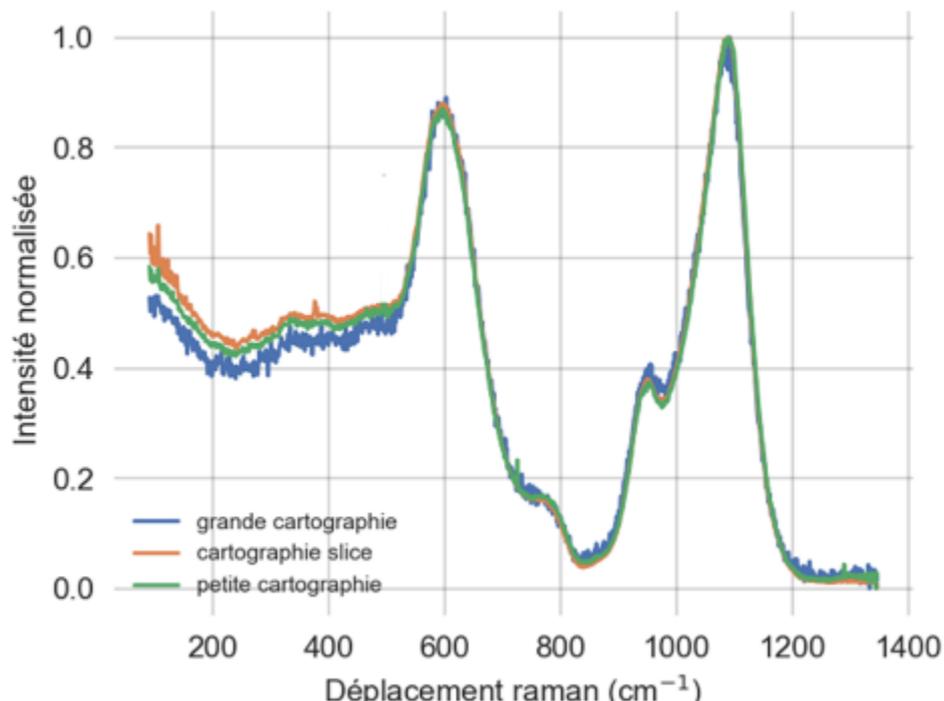


Figure 92 : Comparaison des spectres médians mesurés pour différentes cartographies sur le même échantillon

3.4.2.2 Traitement et analyse des spectres Raman

Avant une étude approfondie des spectres, un traitement préalable est nécessaire et est fait sur le logiciel Wire 5.3 du dispositif. Il s'agit de retirer les artéfacts du détecteur CCD lorsqu'une particule hautement énergétique est détectée, provenant du rayonnement cosmique, c'est-à-dire toutes les particules de l'environnement (dans l'air), qui peuvent fausser la mesure. Dans un second temps, nous avons appliqué une correction de ligne de base à nos mesures permettant de retirer l'effet de la courbure du spectre due à la fluorescence dans les hautes fréquences et à celle due au pic de Boson (Figure 93). D'autres traitements peuvent être effectués sur les spectres, notamment pour réduire le bruit par la méthode de PCA (Principal Component Analysis), ou pour normaliser les spectres.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

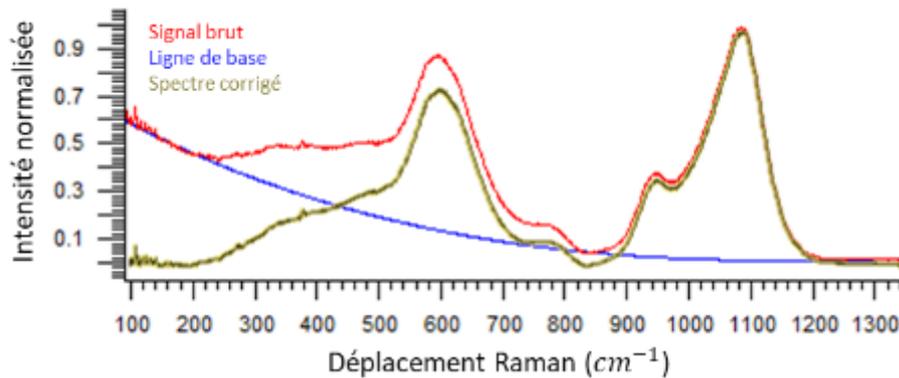


Figure 93 : Illustration de la ligne de base choisie : spectres Raman du verre PLC avec et sans ligne de base

La spectroscopie Raman permet d'avoir accès à des informations structurales pour des résolutions de l'ordre du micromètre. Les couches minces à étudier sont nanométriques et donc la réponse Raman de la couche est confondue et/ou masquée par la réponse du substrat. Au laboratoire SVI, il a été développé une méthode originale permettant d'étudier la structure de la couche mince et du substrat de manière indépendante en utilisant une décomposition du signal Raman en composantes principales d'une cartographie Raman en (x,z) avec un pas inférieur à 1 μm . La méthode est décrite en détail dans l'article de (Ben Khemis et al.). Cette décomposition donne un nombre donné de sous-spectres qui, par combinaisons linéaires, permettent de reconstruire le signal de départ. Elle est effectuée à partir d'un algorithme Python basé sur la méthode Non-negative Matrix Factorization (NMF). La méthode NMF se distingue des autres méthodes de décomposition des spectres d'une cartographie en composantes principales par une contrainte de positivité sur les solutions recherchées, soient les éléments des matrices.

Par définition, la matrice de spectres Raman mesurée, ne contient que des valeurs non-négatives. La factorisation non-négative de cette matrice est la recherche de deux matrices « contribution » et « composante NMF » ne contenant que des éléments positifs ou nuls et dont le produit minimise l'erreur entre les spectres expérimentaux de la matrice des spectres expérimentaux et les spectres reconstruits (Figure 94).

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

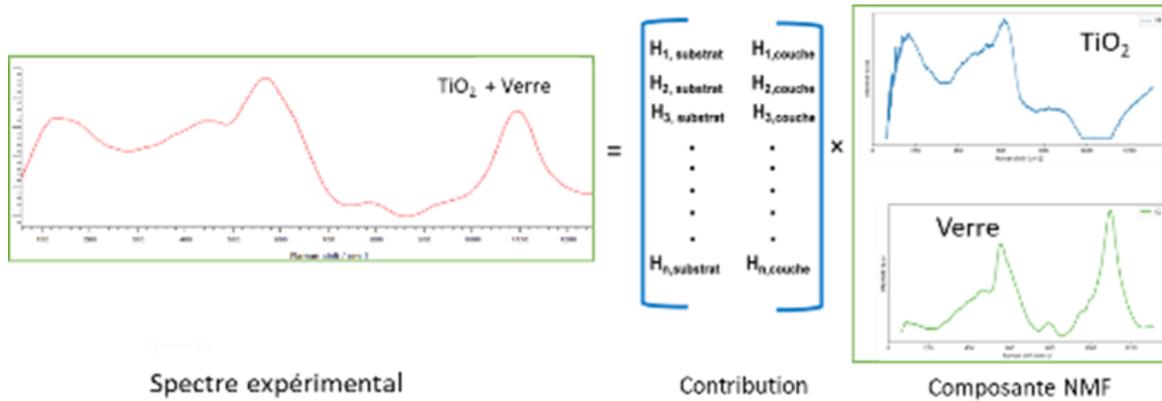


Figure 94 : Illustration de la factorisation non-négative de couche TiO_2 sur le substrat du verre

Le principal avantage de cette méthode de traitement est donc, de produire des composantes positives qui seront plus facilement comparables et associables aux spectres des différentes substances et donc plus réaliste. On note cependant un inconvénient relatif à cette méthode : le nombre de composantes NMF est déterminé par l'utilisateur (Blee et al.). Si on étudie un échantillon de composition inconnue, il est difficile d'identifier le nombre de composantes nécessaires pour ne pas perdre de l'information d'un côté ou de ne pas faire de sur-interprétation de l'autre. Pour cette raison, nous utilisons la procédure de NMF assistée par la méthode PCA. La cartographie est d'abord analysée en PCA et le nombre de composantes significatives est défini. Nous procédons, par la suite, à l'analyse NMF en variant le nombre de composantes entre 1 et le nombre de composantes de PCA en cherchant un compromis entre la qualité de la reproduction du spectre Raman et le nombre de composantes (Woelffel et al.).

La méthode d'analyse par NMF peut être également appliquée aux cartographies (x,y) des cratères pour identifier les variations fines de la structure dans le cratère et dans son voisinage proche. Dans ce cas, nous ne cherchons pas à séparer la réponse Raman de la couche, de la réponse Raman du substrat, mais nous oeuvrons pour trouver les différences entre la zone impactée et la zone vierge. Dans ce cas, l'une des composantes de NMF (souvent majoritaire) présente le spectre composé de la réponse de la couche et du substrat et qui a la contribution dominante hors de la zone de l'impact (voir Figure 95).

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

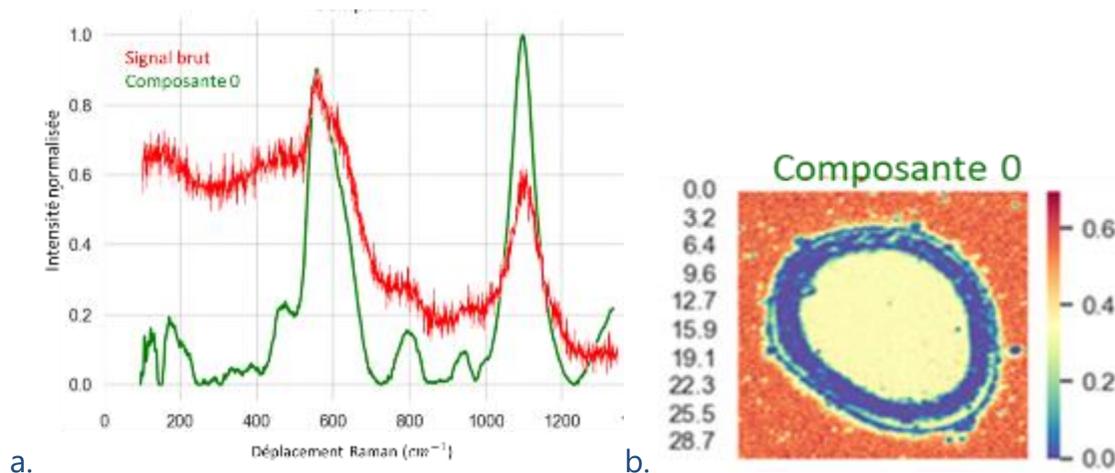


Figure 95 : a. Comparaison du spectre Raman brut hors impact et de celui de la composante 0 du traitement NMF, b. Cartographie du poids de cette composante 0 dans le spectre brut (la somme des composantes faisant 1) (exemple d'une couche mince de TiO₂ traitée par une énergie d'impulsion de 22µJ)

Le code Python permettant de faire ce traitement a été développé en interne et est disponible en accès libre sur <https://github.com/svi-lab/deconvolution-raman>. Cette méthode a été étudiée et validée pour les verres à gradient de composition (Jacquemin) et pour les couches de SiO₂ déposées par magnétron sur le substrat de verre (Ben Khemis et al.). Nous avons aussi validé la méthode sur une couche de SiO₂ sol-gel. Pour récupérer le spectre Raman de la couche sol-gel SiO₂ sans le substrat de verre, nous avons déposé une couche (1 µm) de SiO₂ (procédure expliquée dans le début de ce chapitre), sur un substrat d'argent comme la procédure détaillée dans l'article de (Ben Khemis et al.).

En mesurant le spectre à la surface de cet échantillon, nous avons pu récupérer le spectre du sol-gel de SiO₂ déposé. Parallèlement à cela, nous avons aussi récupéré une cartographie dite en « slice » (une cartographie en x,z) d'un échantillon composé d'une couche de sol-gel de SiO₂ déposé sur un substrat de verre PLC. Nous avons traité les deux mesures Raman comme expliqué dans le paragraphe précédent. La cartographie Raman est ensuite traitée par le code NMF, où nous avons choisi de décomposer le spectre en deux composantes : l'une pour la couche et l'autre pour le substrat. Pour vérifier le spectre de la composante NMF, celui-ci a été superposé avec la mesure directe du spectre de la couche sur la Figure 96a. Les deux spectres sont similaires, c'est ce qui vérifie bien l'utilisation de la méthode NMF.

Chapitre 3 : Méthodes de préparation des échantillons et techniques expérimentales utilisées

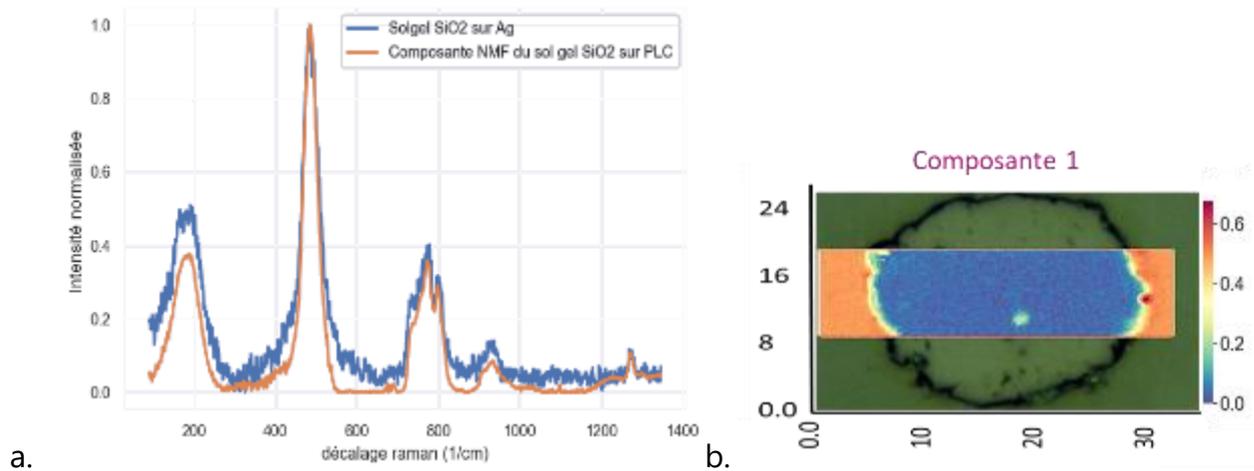


Figure 96 :a. Superposition de la mesure d'un spectre Raman d'une couche de sol de SiO_2 sur un substrat d'argent et de la composante 1 NMF d'un système d'une couche mince de SiO_2 sur substrat de verre PLC, b. Cartographie du poids de cette composante 1 dans le spectre brut (la somme des composantes faisant 1) (exemple d'une couche mince de SiO_2 traitée par une énergie d'impulsion de $22\mu\text{J}$)

3.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques et méthodes expérimentales que nous avons utilisées. Les processus d'élaboration des échantillons ont été décrits ainsi que leur caractérisation après fabrication. Différents traitements thermiques ont été utilisés tout au long de cette étude, en utilisant un équipement laser dont les paramètres ont aussi été détaillés dans ce chapitre. Un des objectifs de la thèse était d'étudier les modifications/transformations induites par le traitement laser. Nous avons caractérisé nos échantillons après impact, de la morphologie (mesure de profil (PSI), microscope optique, AFM), à une étude structurale spectroscopie Raman, MEB avec analyse EBSD) à travers une analyse chimique (MEB de type EDS). Ces analyses de morphologie et de composition résolues dans l'espace nous ont permis de comprendre les processus de modification et transformations du matériau. Ces observations ont pu être rationalisées par le calcul numérique basé sur les propriétés physico-chimique mesurées et détaillées dans ce chapitre.

4 CHAPITRE IV : MODIFICATIONS/ TRANSFORMATIONS QUE SUBIT LE SYSTEME D'UNE COUCHE MINCE DE SiO₂ OU TiO₂ SUR UN SUBSTRAT DE VERRE LORS D'IMPACT LASER UV NS

L'objectif de ce chapitre expérimental est de rendre compte des modifications et ou transformations produites par irradiation laser sur deux échantillons modèles. L'enjeu est de pouvoir comparer ces analyses avec le calcul de la température spatio-temporelle à partir de l'outil de modélisation développé dans le chapitre 2.

Le premier échantillon étudié est composé d'une couche de 1 µm de SiO₂ déposée par voie sol-gel sur un substrat de verre industriel de type float avec un coefficient d'absorption de $\alpha_{SiO_2} = 698 \text{ cm}^{-1}$ (à 355nm). Le second échantillon est composé d'une couche mince de 100nm de TiO₂ déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur le même substrat de verre float avec un coefficient d'absorption de $\alpha_{TiO_2} = 47790 \text{ cm}^{-1}$ (à 355nm). Dans les deux cas la couche est plus absorbante que le substrat de verre.

Ce chapitre se divise en deux grandes parties :

La première partie concerne les modifications structurales du substrat de verre en dessous des couches minces. Comme discuté dans le chapitre 2, en vue de la faible absorption optique, le chauffage du substrat se produit par la diffusion thermique. Pour étudier expérimentalement les modifications induites par ce type de chauffage, nous nous sommes intéressés à la variation de la température fictive, du substrat de verre, qui est définie dans le chapitre 1. Ce paramètre est le reflet de l'histoire thermique du verre et est relié à ses propriétés physico-chimiques (densité, indice de réfraction...). Il a été étudié par spectroscopie Raman confocale.

La seconde partie est dédiée à la caractérisation des modifications induites par laser sur des couches minces. L'une étant peu absorbante (à la longueur d'onde du laser 355nm) composé de SiO₂ déposé par voie sol-gel sur un substrat de verre. Elle peut cristalliser sous forme de quartz (à partir de 483K (Sawakuchi, DeWitt, and Faleiros)), de cristobalite (1743K (Peacor)) ou en tridymite, si les conditions cinétiques le permettent.

Dans une autre sous partie, la même procédure d'étude a été utilisée dans le cas d'un échantillon plus absorbant composé d'une couche mince de TiO₂ sur verre. Les résultats obtenus dans cette étude ont fait l'objet d'une publication qui est présentée dans cette partie. Cette couche est initialement amorphe. Le traitement par laser peut provoquer la cristallisation de cette couche en anatase (800K (Meyer et al.)) et/ou en rutile (1000K (Meyer et al.)). Les cristallisations du TiO₂ induites par laser sont détaillées dans le chapitre 1.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Nous avons également abordé dans ce chapitre, la comparaison des résultats expérimentaux avec leur modélisation par l'outil de simulation Comsol développé et détaillé dans le chapitre 2. A travers cette discussion nous œuvrons à adapter cet outil afin qu'il soit cohérent pour notre expérience.

4.1 MESURE DU CHANGEMENT DE LA TEMPERATURE FICTIVE (T_f) DANS LE SUBSTRAT PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Avant d'étudier les modifications de la couche, nous nous intéressons aux modifications induites par la chaleur dans le substrat. Pour cela, nous avons choisi d'étudier la température fictive. Il s'agit d'un paramètre qui permet de représenter l'état du verre à température ambiante en fonction de son histoire thermique et permet d'accéder aux variations d'autres propriétés physico-chimiques du matériau (voir chapitre 1).

Notre objectif est de pouvoir éclairer les modifications structurales impactant les propriétés physico-chimiques après traitement thermique de notre échantillon composé d'un substrat de verre.

Dans ce chapitre, nous avons décrit comment estimer analytiquement ce paramètre après un traitement laser. Puis, nous avons discuté de la méthode de mesure expérimentale de la T_f à partir de la spectroscopie Raman. On rappelle que le calcul numérique de la T_f a été décrit dans le chapitre 2.

4.1.1 Etude et vérification de la méthode pour estimer T_f

Cette partie est consacrée à la description de la méthode utilisée pour mesurer la température fictive à partir de position de bande de spectre Raman du substrat de verre. Cette méthodologie utilisée récemment dans la littérature pour de la silice (Bergler et al.) a été comparée aux méthodes plus habituelles d'estimation de T_f (étude la position de pic de gaussienne décrit dans le chapitre 1), nous permettant de comparer les incertitudes sur la courbe de calibration de la T_f .

L'intérêt de cette méthodologie est de pouvoir étudier un substrat de verre multi-composant (dans notre cas, le spectre est représenté sur la Figure 100) ne présentant pas de pics assimilables aux pics de la silice dans la littérature, et qui dépendent de la T_f . Nous avons donc choisi d'étudier la position du barycentre de bande délimité par les zones qui dépendraient de la T_f d'après la littérature (voir chapitre 1).

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

La définition de la position de barycentre est décrite dans l'article de (Deschamps et al.) en calculant le barycentre de l'aire sous la bande.

Pour calculer le barycentre d'une bande, on délimite la bande en choisissant une limite inférieure ω_1 et supérieure ω_2 , comme étant les valeurs ayant les plus petites intensité de chaque extrémité de la bande qui nous intéresse. La position du barycentre correspond au déplacement Raman où l'aire sous la courbe de chaque côté est équivalente.

Pour comparer les deux méthodologies (courbe de calibration de T_f en fonction de la position d'une bande ou en fonction de la position de pics), nous avons pris des échantillons de SiO₂ dopés germanium à 25 %wt de taille millimétrique. La même composition et taille d'échantillon ont été étudiées dans la thèse de (Heili Manon). Plusieurs méthodes de décompositions du spectre en gaussiennes sont possibles et sont détaillées dans cette thèse. Nous avons choisi d'étudier des échantillons ayant pour T_f 1223K, 1273K, 1473K, 1573 et 1673K.

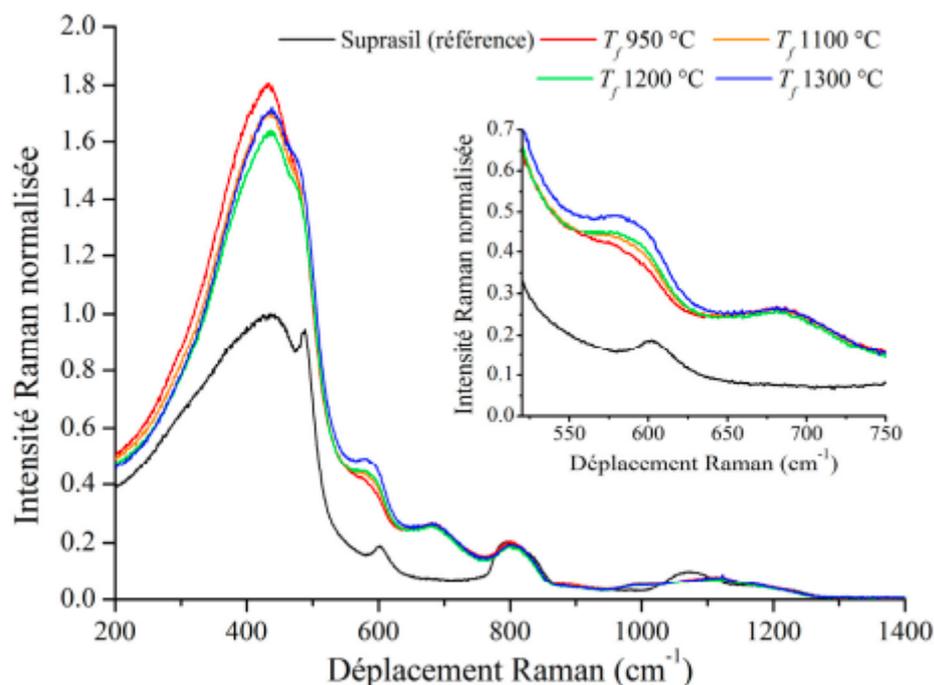


Figure 97 : Spectres Raman normalisés du verre Suprasil de référence (noir) et du verre germanosilicate Ge_{24,9} recuit, présentant quatre T_f différentes : 950°C, 1100°C, 1200°C et 1300°C. L'encart en haut à droite est un agrandissement de ces spectres sur la plage spectrale allant de 520 à 750 cm^{-1} . (Heili Manon)

L'allure du spectre Raman de ces échantillons est représentée sur la Figure 97. La meilleure façon de décomposer ce spectre est d'utiliser 12 gaussiennes. Nous avons étudié la position des gaussiennes représentant la bande principale ainsi que les bandes D1 et D2 visibles sur le spectre de SiO₂ (voir chapitre 1). Ainsi, nous avons obtenu les courbes de calibration, représentées sur la figure ci-dessous pour le cas de l'étude de

position.

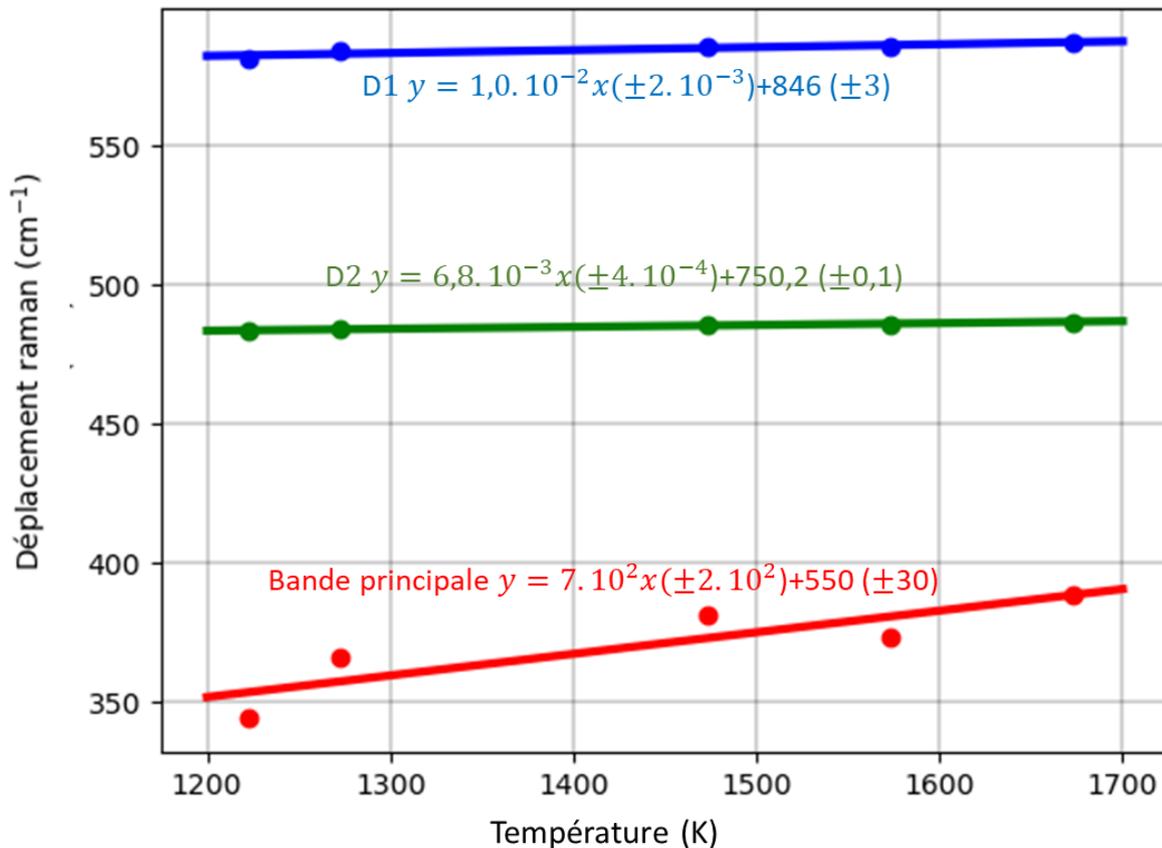


Figure 98 : Courbe de calibration de T_f en fonction de la position Raman de la bande principale, de la bande attaché au défaut D1 et de la bande attaché au défaut D2

Pour vérifier ces courbes de calibration, on mesure le spectre Raman d'un échantillon ayant une T_f connu de 1473K. On note la position des différents pics établis sur le spectre Raman que l'on vient superposer sur ces courbes pour prédire la T_f .

Remarque : les équations de la Figure 98 ont été déterminées sans prendre en compte ce point ($T_f=1473K$). De plus on note que la courbe de calibration de la bande principale est trop pentue par rapport à la littérature (un déplacement raman de 50 cm^{-1} pour 50K)

Pour l'étude en position du pic de la bande principale, on obtient une T_f de $1592 \text{ K} \pm 290 \text{ K}$, pour D1 une T_f de $1516 \text{ K} \pm 29 \text{ K}$ et pour D2 une T_f de $1537 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$.

Dans la littérature, c'est la variation de position de bandes attachées aux défauts qui est majoritairement utilisée car elles varient le plus avec la T_f que la bande principale. C'est bien ce que nous observons.

On établit maintenant la courbe de calibration de T_f en fonction du barycentre de bande incluant la bande principale et les bandes de défauts soit le barycentre de la bande 200-

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

780 cm⁻¹ (Figure 99).

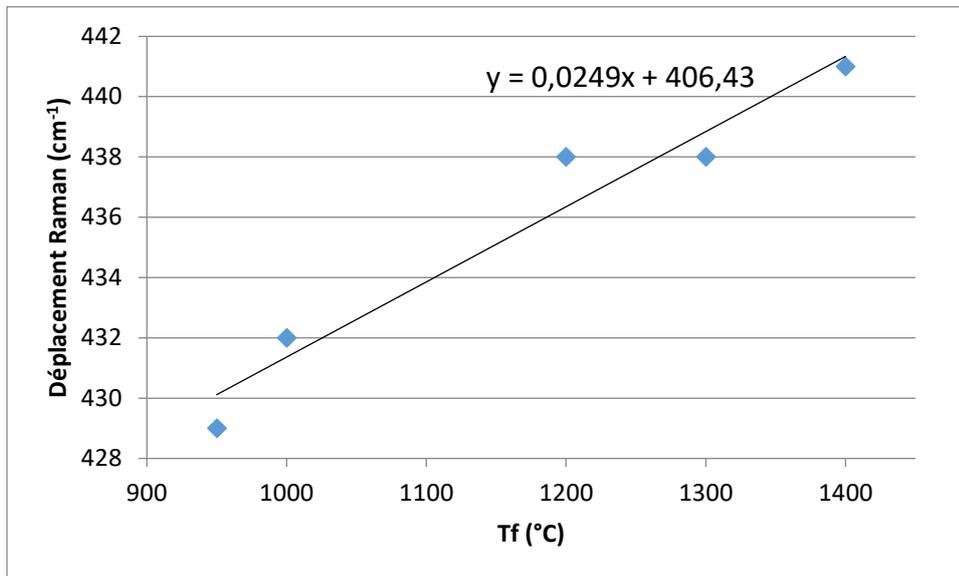


Figure 99 : Courbe de calibration du barycentre de D1+D2+bande principale de T_f d'échantillon de SiO₂+GeO₂

On obtient une courbe de calibration avec une incertitude sur T_f de $\pm 50K$, que l'on compare à une incertitude de $\pm 80K$ obtenue avec la méthode de mesure de positions de pics. La méthode d'étude de barycentre de bande a une incertitude moins importante sur la T_f (le nombre de point étant faible).

On rappelle que ces bandes ne sont pas différenciables pour le substrat de verre que l'on étudie. La décomposition du spectre du verre étudié (Figure 100) par des gaussiennes est donc une source importante d'incertitude. L'utilisation de la méthode du barycentre d'une bande est donc intéressante et est plus sûre que la méthode de décomposition mathématique du spectre.

Cette méthode a aussi été utilisée par (Bergler et al.), pour étudier la variation de température fictive induit par laser sur des substrat de silice pure.

4.1.2 Courbe de calibration du verre C0

○ Homogénéité du verre

Nous avons décidé d'étudier la modification de température fictive sur un substrat de verre bien connu. C'est pourquoi nous avons élaboré un verre de composition C0, détaillé dans le chapitre 3 sur les techniques expérimentales. La composition de ce verre est bien connue par rapport à un substrat de verre industriel. Une mesure à la micro-sonde a été faite (voir chapitre 3), sur quelques points dans l'échantillon et nous avons

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

ainsi pu vérifier la composition du verre élaboré. Cette plaque est ensuite polie sur chaque face, et coupée en 15 petits échantillons carrés de 3 cm de côté. Un spectre Raman typique obtenu pour cette composition est montré en Figure 100 et est comparé au verre industriel.

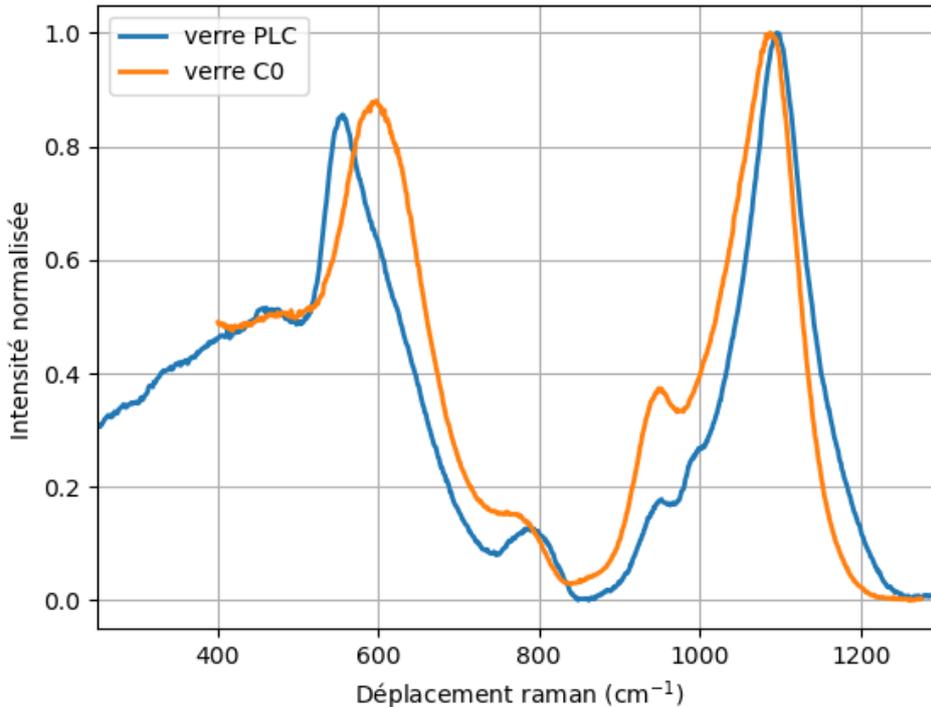


Figure 100 : Spectre Raman du verre de composition C0

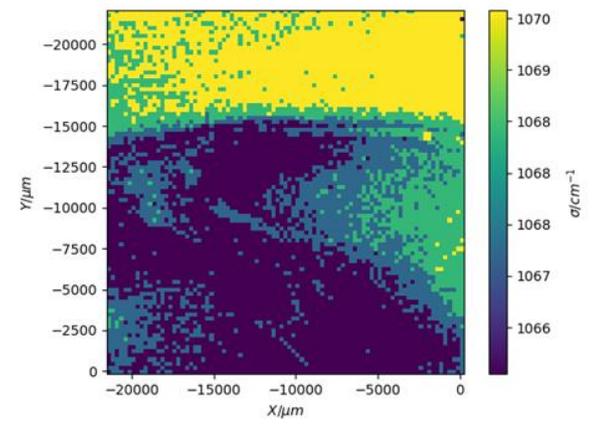
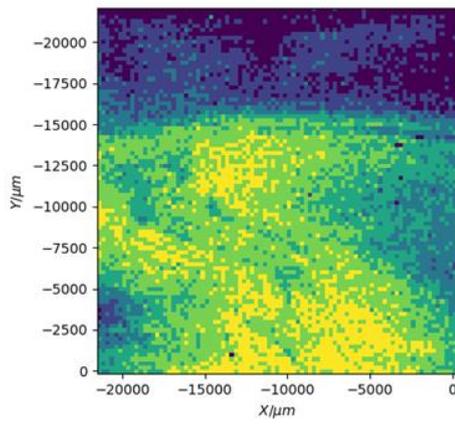
Par comparaison au spectre de la silice, les deux zones de ce spectre qui nous intéresseront pour l'étude de la température fictive sont les bandes de 300-710 cm⁻¹ et de 900-1200 cm⁻¹. Pour rappel, la première bande contient les vibrations d'élongation symétrique d'oxygènes pontant dans les cycles de tétraèdres, la bande de « défaut D1 » liée à la « respiration » des cycles d'oxygènes pontant dans les cycles à 4 tétraèdres, la bande de « défaut D2 » liée à la « respiration » des cycles d'oxygènes dans les cycles à 3 tétraèdres. La seconde bande comprend les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons Si-O-Si (TO), (LO). D'après la littérature, ce sont ces bandes qui varient avec la T_f (détaillé dans le chapitre 1).

Nous avons donc étudié la position de ces bandes. L'homogénéité de nos échantillons de verre C0 (détaillée dans le chapitre 3) a été étudiée par la position du barycentre des deux zones qui nous intéressent en mesurant des cartographies Raman. Une cartographie a été mesurée avec un pas entre chaque spectre de 250 μm (les mesures de ces cartographies ainsi que leur traitement sont détaillés dans le chapitre 3).

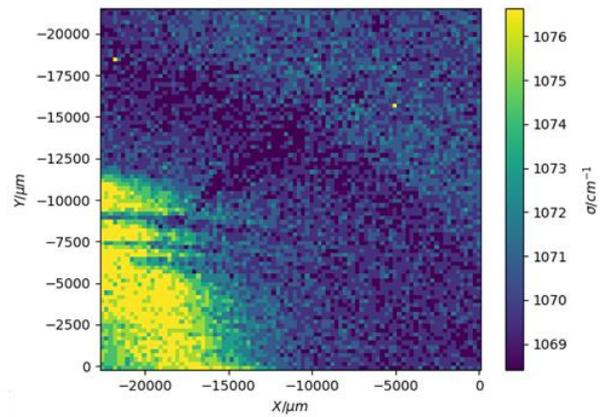
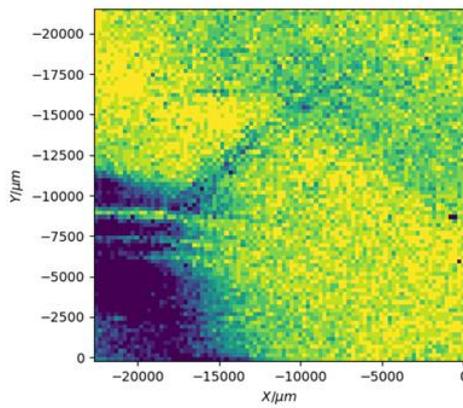
Les cartographies de barycentre sont représentées sur la Figure 101.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

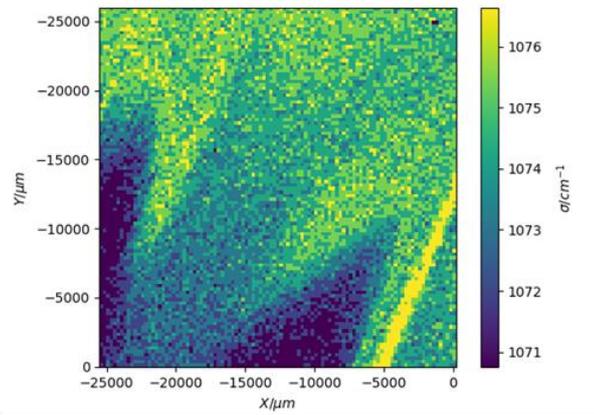
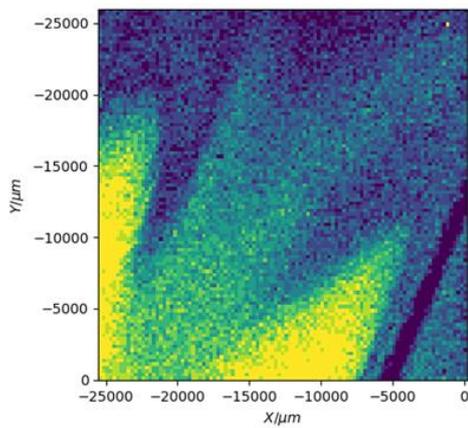
Echantillon 1



Echantillon 2

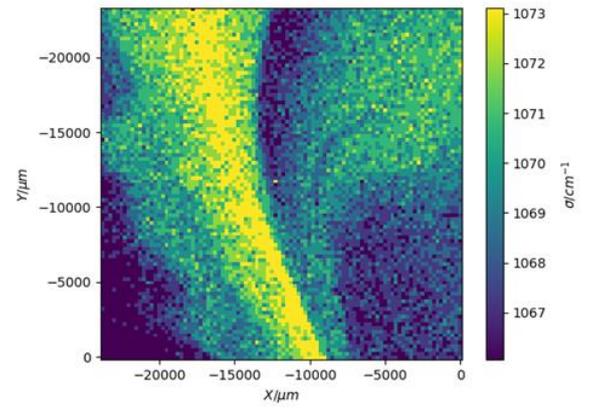
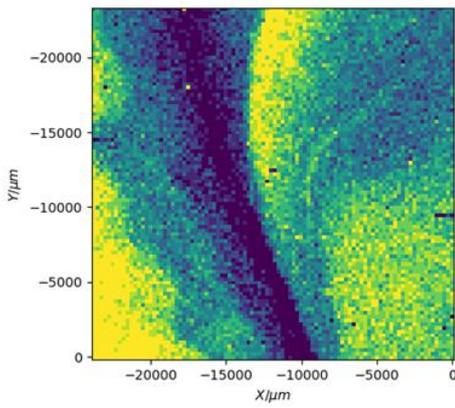


Echantillon 3

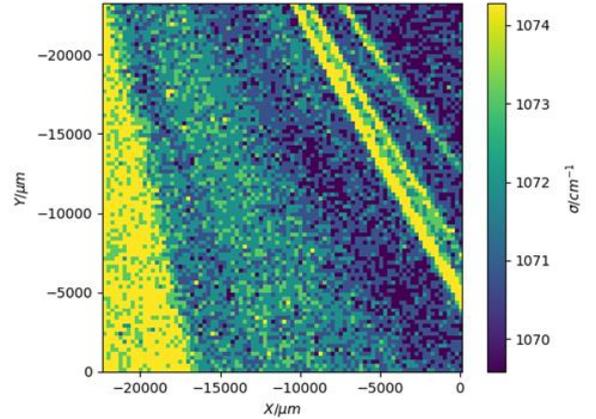
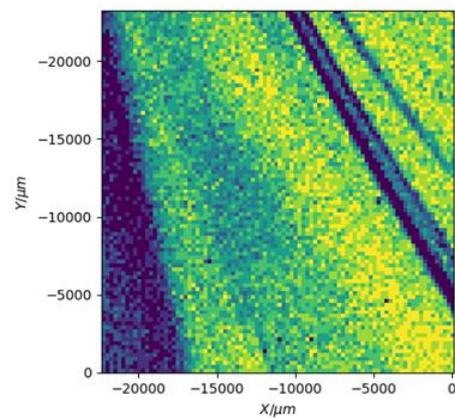


Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

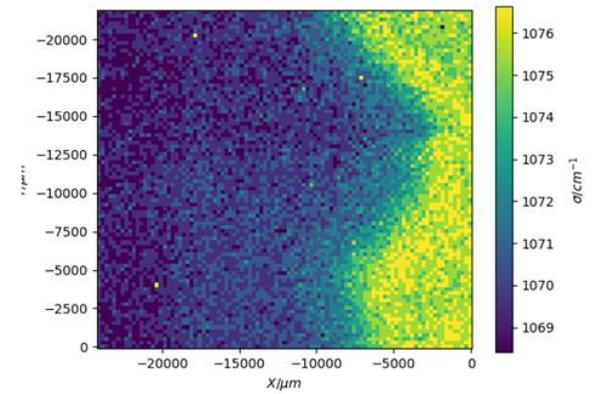
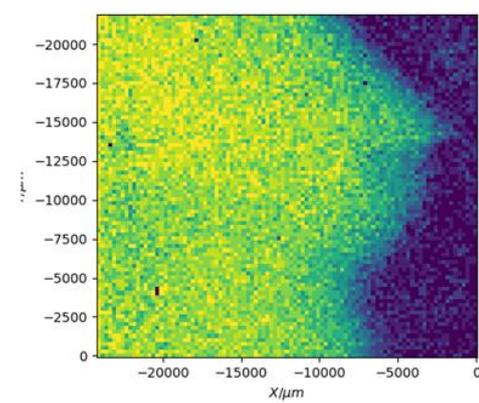
Echantillon 4



Echantillon 5



Echantillon 6



Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

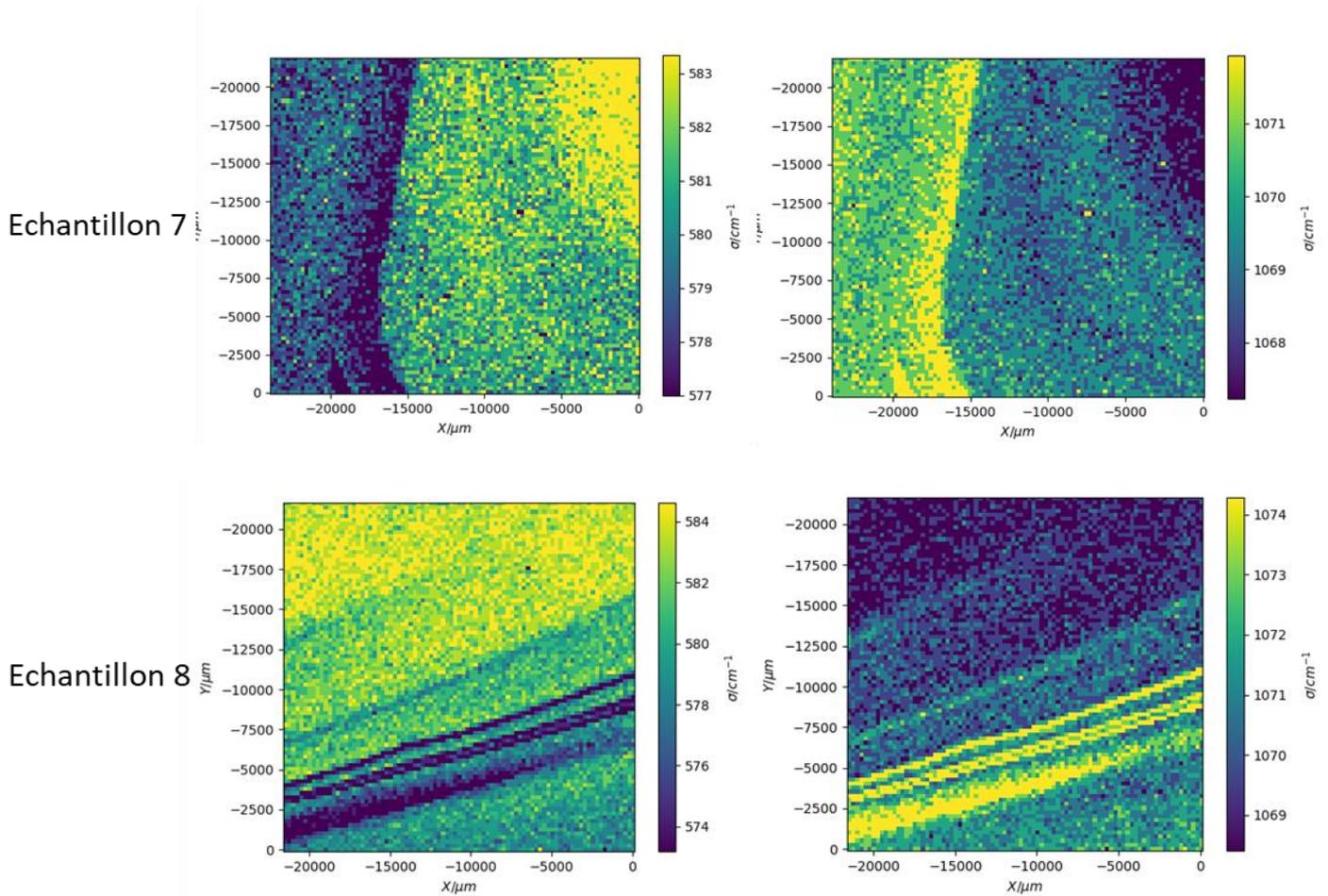


Figure 101 : : Cartographie de barycentre des échantillons de verre sur les grandes cartographies LiveTrack des bandes : image de gauche : 300-710 cm^{-1} , image de droite : 900-1200 cm^{-1}

On remarque que dans la Figure 101, les cartographies des deux zones sont comme complémentaires. On retrouve les mêmes patterns sur les cartographies des barycentres des deux types de bandes.

On suppose donc que les inhomogénéités observables sont certes dues à la variation de température fictive mais aussi et surtout à un effet chimique (inhomogénéité de composition). Dans la Figure 102, provenant du papier de (Jacquemin et al.), est représentée une cartographie Raman du barycentre de la bande 230-700 cm^{-1} d'une plaque de verre C0. On peut y observer de grandes variations de la position de cette bande qui proviennent des étapes de l'élaboration du verre, notamment de la coulée du verre dans le moule.

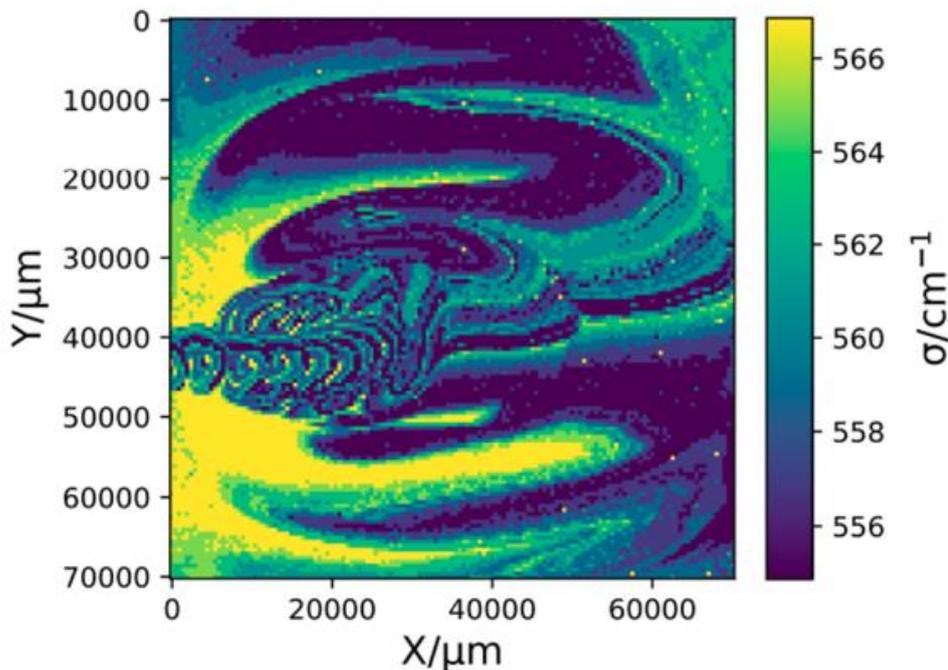


Figure 102 : Cartographie du barycentre de bande $200-730 \text{ cm}^{-1}$ d'une plaque de verre CO en surface (Jacquemin et al.)

Les variations observées sur la Figure 102, peuvent provenir d'inhomogénéités chimiques ou de refroidissement inhomogène provenant du processus de l'élaboration du verre lors du mélange des matières premières et de la coulée respectivement.

Nous avons donc voulu séparer la dépendance en T_f et en composition chimique de ces deux bandes. Pour cela, il nous fallait des échantillons de référence dont la T_f était connue. Pour élaborer ces échantillons, nous nous sommes intéressés au temps minimal de recuit, avant une trempe thermique, pour qu'un échantillon ait atteint un équilibre structural et que donc la T_f soit homogène.

○ Temps caractéristiques et protocole de recuit

Les échantillons étudiés sont d'environ 1 cm^3 . Les échantillons sont recuits dans un four, où est placé un thermocouple au centre près de l'endroit où se trouvaient les échantillons. Ainsi, ce dispositif nous a permis de vérifier la durée du traitement isotherme. On place trois échantillons par température de recuit pour avoir une statistique.

Ils sont recuits jusqu'à l'état d'équilibre structural permettant d'avoir une homogénéité en T_f sur chaque échantillon. Une fois le recuit terminé, on procède à une trempe thermique. Celle-ci s'obtient en faisant refroidir subitement les échantillons en les sortant du four à l'air libre. Ainsi, la température fictive, à laquelle la structure a été figée, correspondrait à la température de recuit devenant homogène sur chaque échantillon.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Pour atteindre le stade d'équilibre lors du recuit, il faut chauffer l'échantillon durant un temps supérieur au temps de relaxation structurale (équation 4-1). Ce temps doit aussi être supérieur au temps de diffusion thermique dans le volume. La Figure 103 représente la courbe de relaxation thermique définie par :

$$\tau(T) = \frac{\eta(T)}{G_{\alpha}(T)} \quad (4-1)$$

Avec $\eta(T)$ la viscosité et $G_{\alpha}(T)$ le module de cisaillement élastique indépendant de la contrainte et de la vitesse de déformation et qui vaut $10 \pm 5 \log_{10}$ Pa pour la silice, d'après (Webb).

On peut estimer maintenant le temps d'homogénéisation de température sur 1 cm (taille du cube de verre) (Ligne rouge sur la Figure 103) comme : (formule détaillée dans le chapitre 1)

$$\tau_{diff.ther. \text{ dans le vol.}} = \frac{l^2}{4D} = \frac{l^2 \rho C_p}{4k} = 22s \quad (4-2)$$

Avec ρ la densité volumique, C_p la capacité calorifique, k la conductivité thermique et D le coefficient de diffusion thermique que l'on suppose indépendant de la température.

Sur la Figure 103, sont représentées les différentes zones où le matériau atteint un équilibre thermique (au-dessus de la courbe bleue) et/ ou structural (au-dessus de la courbe rouge).

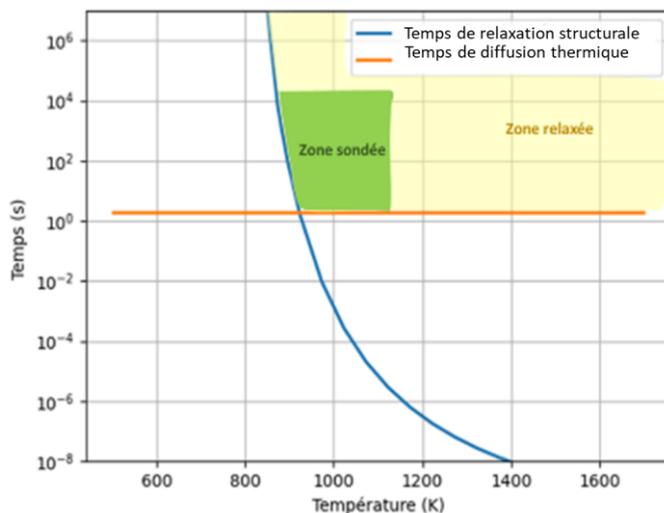
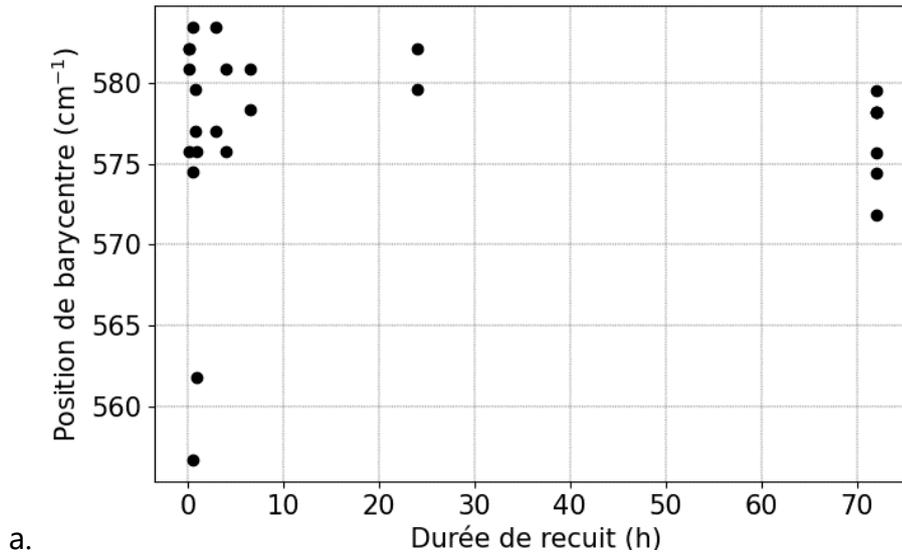


Figure 103 : Courbe de relaxation thermique du verre C0 élaboré à SGR ((SCl)glass). En vert, la zone sondée pour les recuits

Nous avons voulu vérifier que la zone en jaune sur la Figure 103 correspondait bien à des temps suffisants permettant d'avoir un équilibre structural et thermique.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Pour cela, nous avons effectué différents recuits à 893K durant des temps différents variant de 1 min à 2h30. D'après la Figure 103, le temps de recuit nécessaire pour avoir un équilibre structural et thermique est de minimum 5 minutes. Chaque échantillon a ensuite été étudié par Raman. Nous avons déterminé la position du barycentre de la première bande (300-720 cm⁻¹) pour chaque échantillon en fonction du temps de recuit à 893K (Figure 104).



Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

fictive, il faut chauffer le verre pour une durée supérieur à $4.6 * \tau$ (équation (4-1)). Le temps minimum de recuit théorique vaut donc 22,5min. D'après la Figure 104, on observe que la position de barycentre se stabilise à partir d'un temps de recuit de 20min avec une incertitude de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande 300-720 cm^{-1} et de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande de 900-1200 cm^{-1} .

La durée de nos recuits est donc de 20 minutes, en supposant que cette durée est suffisante pour avoir un équilibre thermique et structural de nos échantillons, et la température de nos recuits a été choisie comme variant de 893K à 1123K.

La zone que nous avons sondée pour nos recuit est représentée en vert sur la Figure 103.

- Dissocier les effets de composition chimique et de température fictive sur les spectres Raman

Le barycentre des deux bandes qui nous intéresse est ensuite calculé après avoir mesuré des cartographies Raman sur chaque échantillon, comme décrit précédemment.

La Figure 105 représente la position des barycentres des deux bandes étudiées en fonction de la température de recuit, donc de la T_f . On observe, pour ces deux bandes, une dispersion importante pour chaque température. En effet, cela est dû à l'inhomogénéité de composition chimique des échantillons. On rappelle que notre objectif est de dissocier effet de composition chimique et effet de la température fictive sur au moins une des deux bandes étudiées.

D'après la littérature (voir chapitre 1), la bande 300-710 cm^{-1} dépend de la T_f et de la composition chimique. La bande 900-1200 cm^{-1} dépendrait majoritairement de la composition chimique. On remarque que cette dernière bande peut aussi dépendre de la T_f mais l'effet de cette dernière est négligeable comparé à celui de la composition chimique d'après la littérature (voir chapitre 1).

La position d'une bande par rapport à l'autre est expliquée par la variation de structure due à l'inhomogénéité d'un atome dans le verre (exemple : sodium, calcium). Il y a une corrélation inverse entre ces deux bandes : si la bande à basse fréquence se déplace vers les hautes énergies, la polymérisation augmente. Il y a diminution d'oxygènes non pontant et donc une mauvaise distribution des alcalins et alcalino-terreux. Si la bande 300-720 cm^{-1} se déplace vers les basses énergies alors la bande 900-1200 cm^{-1} se déplace vers les hautes énergies.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

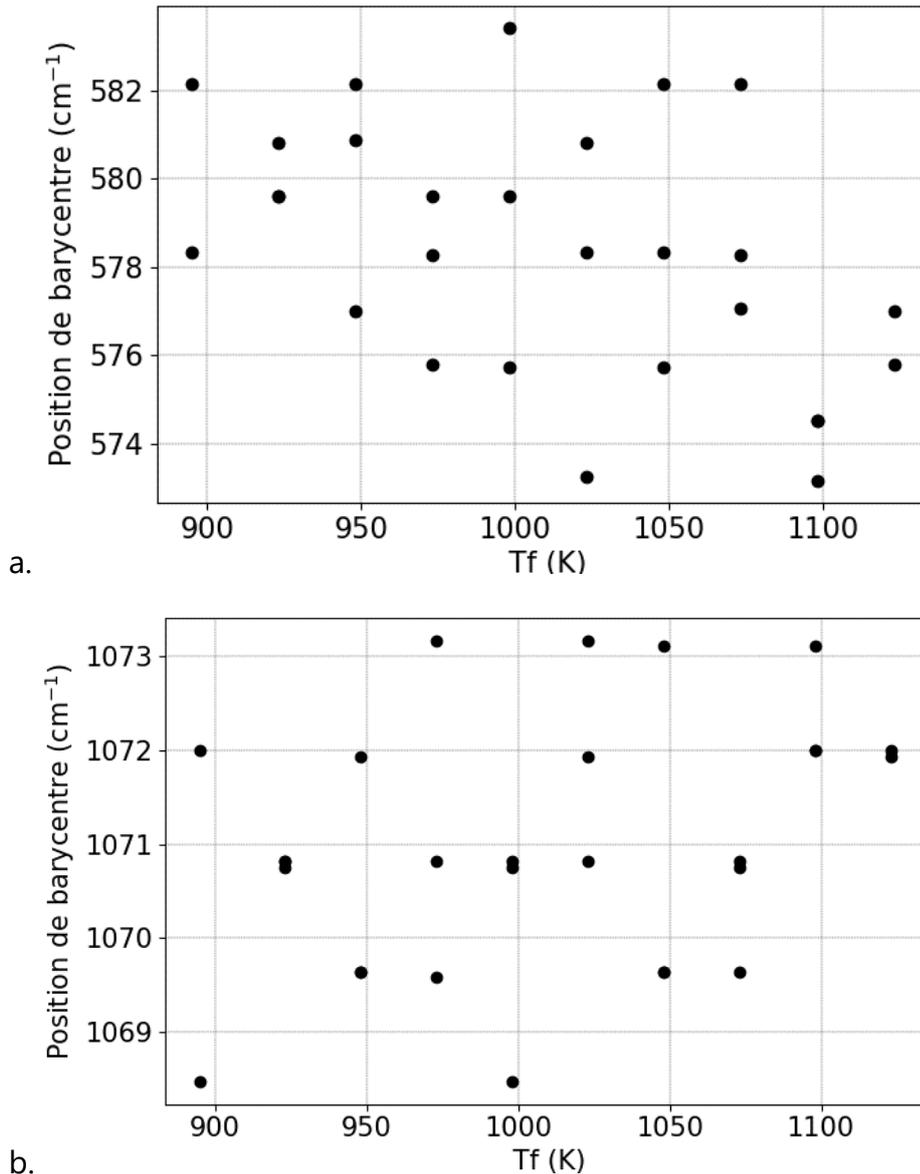


Figure 105 : Graphe représentant la position de barycentre de bande selon différentes température fictive a. bande 300-710 cm⁻¹ b. bande 900-1200 cm⁻¹

A partir de ce dernier graphe (Figure 105b), on estime la dépendance due à un effet chimique, que l'on retire de la bande 300-720 cm⁻¹ (Figure 105a) de manière à avoir une courbe de calibration avec une dépendance unique en T_f. Pour cela, on examine la relation entre la position des barycentres des deux bandes pour chaque température (Figure 106). Ces deux paramètres sont proportionnels.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

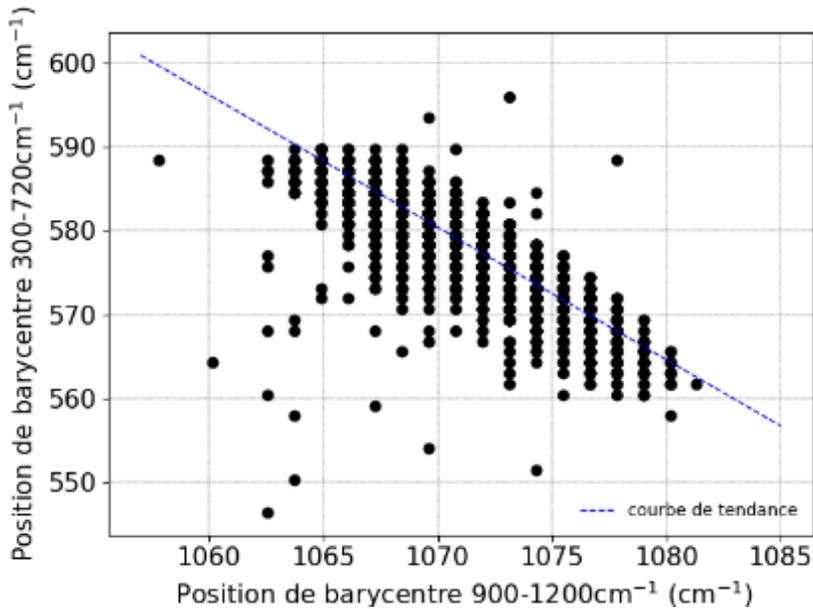


Figure 106 : Relation linéaire entre les positions des barycentres des deux bandes pour différentes compositions chimiques autour de C0 (un point représente un spectre d'une cartographie)

On remarque que les données sont saccadées, avec un espace de non mesure de l'ordre de 1,2 cm⁻¹. Cet espace correspond à la résolution spectrale du Raman.

La courbe de tendance est tracée sur la Figure 106, et on trouve l'équation suivante :

$$y = -1.5801(\pm 2.72 \cdot 10^{-3})x + 2271.1(\pm 2,91) \quad (4-3)$$

La variation due à la composition n'est pas nécessairement la même pour les deux bandes. C'est ce qui explique un coefficient directeur différent de 1.

On recourt à cette relation afin de retirer la variation chimique de la position de barycentre de 300-720 cm⁻¹. Pour cela, on calcule la position de bande 300-720 cm⁻¹ dépendant de la composition chimique à partir des données de mesure du barycentre de la bande 900-1200 cm⁻¹, avec l'équation (4-3). En soustrayant ces données avec les mesures de position de barycentre 300-720 cm⁻¹ (dépendant de la T_f et de la composition chimique), on trouvera la variation de cette bande avec uniquement la température fictive.

On trace par la suite la courbe de calibration à partir de la bande 300-720 cm⁻¹ et on obtient ainsi la figure suivante :

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

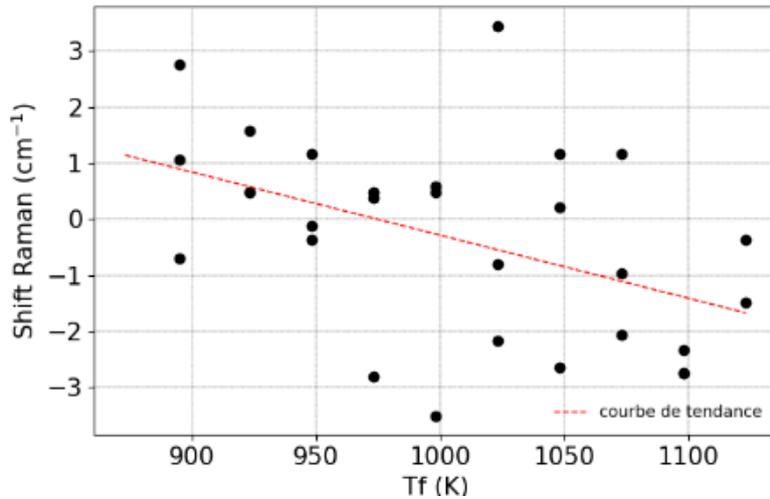


Figure 107 : Courbe de calibration : $\Delta\sigma(\text{cm}^{-1}) = -1.13 \cdot 10^{-2}(\pm 4.18 \cdot 10^{-3})T_f + 11(\pm 3,08)$

Sur la plage de température analysée, on trouve une variation due à une modification de T_f de l'ordre de 4 cm^{-1} . Ceci est négligeable par rapport à un effet de composition chimique encore présent. De plus les incertitudes de ces points, dues à la détermination du barycentre ou à un temps de recuit peut être insuffisant, sont du même ordre. Cette courbe n'est donc pas utilisable. En revanche si on compare cette figure à la courbe de calibration représentée sur la Figure 105a, dont la dispersion des points est de l'ordre de 6 cm^{-1} , on remarque que l'on a pu avoir une courbe de calibration plus précise en enlevant (en grande partie) la dépendance de la composition chimique, et en obtenant une incertitude moins importante de 4 cm^{-1} .

Cependant, on peut comparer cette courbe à d'autres courbes de la littérature. En effet, sur la figure 4b du papier de (Agarwal Anand and Minoru Tomozawa), on observe une droite croissante comme courbe de calibration en fonction de $1000/T$ pour un échantillon de verre de silice.

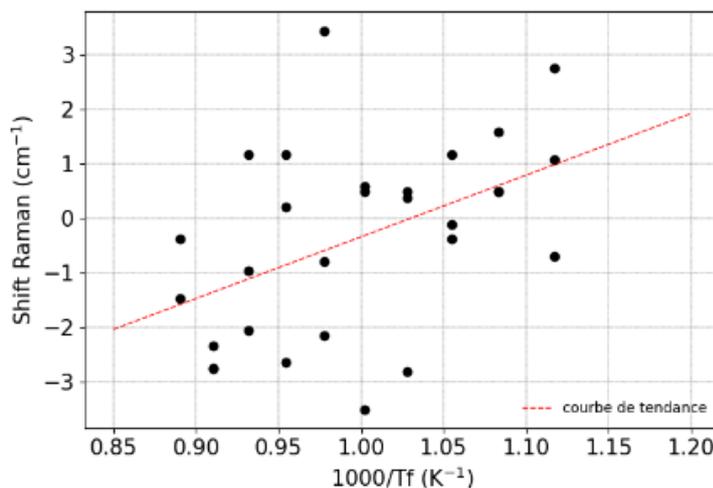


Figure 108 : Courbe de calibration : $\Delta\sigma(\text{cm}^{-1}) = 11(\pm 4.19) * 1000/T_f - 11(\pm 4.19)$

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Notre courbe est croissante (Figure 108), situation similaire au cas du verre de silice du même papier. Si l'angle entre atome augmente, il y a augmentation de la T_f , diminution de la densité. Il en résulte donc le déplacement vers la gauche de la position du barycentre.

Remarque :

Après quoi, nous avons élaboré une seconde plaque de verre de même composition chimique C0 et avec les mêmes étapes d'élaboration. Lors de l'étude d'échantillon de cette seconde plaque, le spectre représenté en verre sur la Figure 109 a été observé à plusieurs endroits dans la plaque :

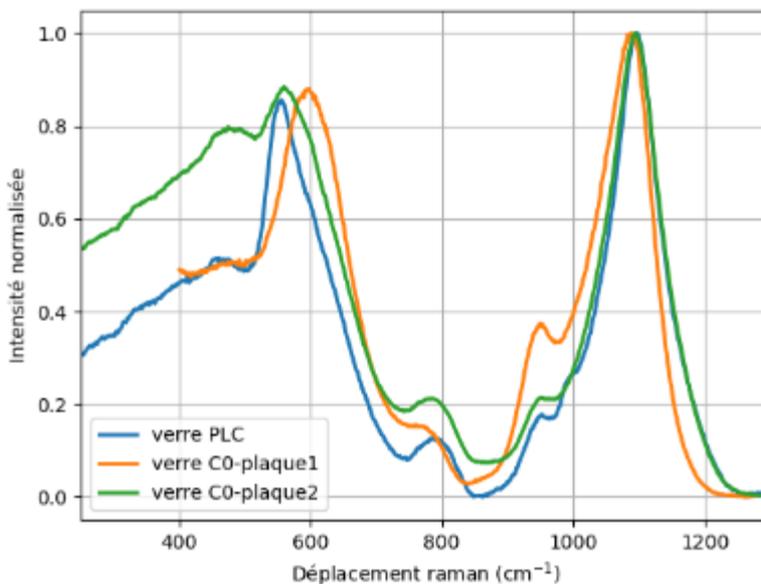


Figure 109 : Spectre Raman du verre C0 plaque 2

Au niveau des basses fréquences, une structure est observable. Elle s'explique par la contribution de variation calcium sodium. De plus la structure à 950 cm⁻¹ augmente aussi en intensité. Ceci peut être expliqué par la signature Raman des Q₂, (sites ayant 2 oxygènes pontants liés à l'atome de silicium).

On observe les structures Q_n bien connues à haute fréquence, typiquement entre 900 et 1250 cm⁻¹. Ces modes peuvent être considérés comme des mouvements d'étirement dans les tétraèdres SiO₄ avec 4-n oxygènes non pontant. La bande de fréquence la plus élevée autour de 1100 cm⁻¹ mélange les réponses Q₃ et Q₄ (Q_{3,4}). Le pic autour de 950 cm⁻¹ correspond aux étirements Q₁ et Q₂. (Hehlen and Neuville).

On en conclut donc qu'étudier la température fictive dans un verre multi-composant n'est pas une étude précise. L'étude Raman est très sensible à tout changement de composition chimique.

4.2 MODIFICATIONS DE LA COUCHE MINCE LORS D'UN IMPACT PAR LASER

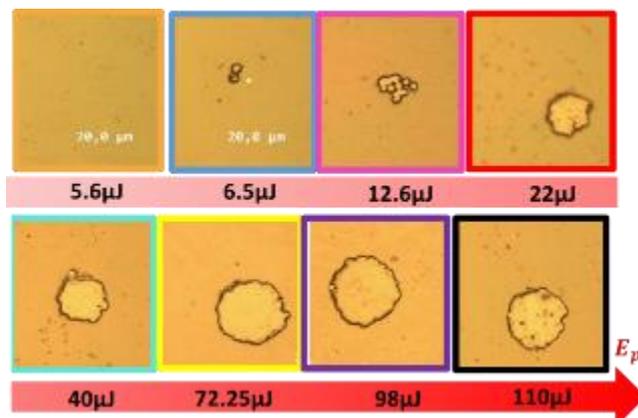
L'élaboration des échantillons a été détaillée dans le chapitre 3. L'étude de ces échantillons a été faite avant et après avoir été irradiée par une impulsion laser avec différentes énergies variant de 5,6 à 110 μJ .

4.2.1 Couche mince peu absorbante de SiO₂ ($\alpha_{\text{SiO}_2} = 698 \text{ cm}^{-1}$)

Nous avons étudié le cas d'une couche peu absorbante. Pour analyser les modifications de la couche mince de SiO₂, déposée par voie sol gel et ayant une épaisseur de 1 μm , induite par irradiation laser, nous avons procédé en première approche par une étude morphologique avec des images prises au microscope optique ainsi qu'une mesure de topographie au PSI (voir chapitre 3). En second lieu, nous avons voulu étudier la présence ou non de modifications structurales de la couche par une étude à la spectroscopie Raman, en utilisant le post-traitement NMF.

4.2.1.1 Morphologie de la couche après traitement par laser

La morphologie de chaque impact laser induit par une énergie d'impulsion sur une couche de SiO₂ de 1 μm d'épaisseur a été étudiée par microscopie optique ainsi que par mesure de profil par PSI et est représentée sur la Figure 110.



Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

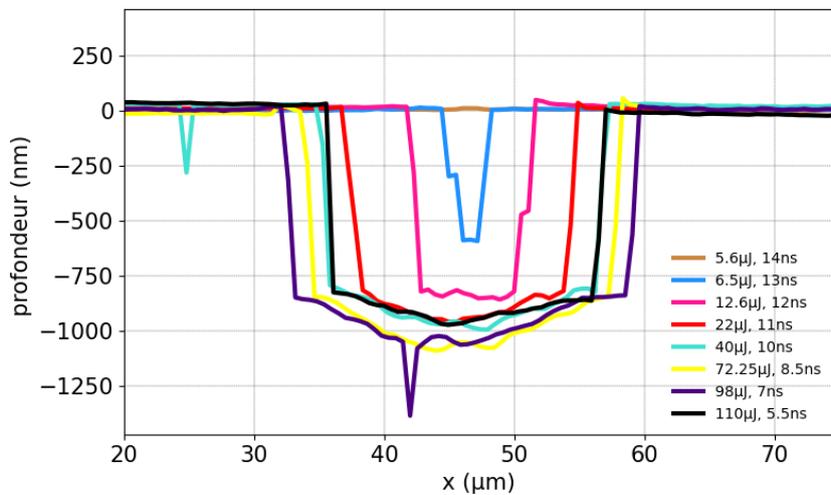


Figure 110 : (haut) Photo au microscope optique en réflexion obj.x50 (bas) correspond aux profils de surfaces mesurées par PSI

La couleur orange du fond est due à la réponse du détecteur et n'est donc pas à prendre en compte. Dans le cas de cet échantillon, soit rien n'est visible, soit il y a un impact. A 5.6 μJ aucune modification n'est visible en microscopie optique et en PSI. A 6.5 μJ , on observe un point d'ablation qui prend de l'ampleur lorsque l'énergie d'impulsion augmente. En effet, une mesure au microscope à décalage de phase nous permet de confirmer qu'il s'agit bien d'une ablation. Plus l'énergie d'impulsion est élevée, plus le diamètre du cratère formé est grand et plus la profondeur du cratère est importante. Le rayon des cratères est détaillé dans le Tableau 16. Ce rayon est défini à partir de la mesure de profil, à l'endroit où la topographie commence à devenir négative. Cette mesure a été faite sur une quinzaine de cratères pour chaque énergie d'impulsion.

	5.6 μJ	6.5 μJ	12.6 μJ	22 μJ	40 μJ	72.25 μJ	98 μJ	110 μJ
Rayon d'ablation (μm)	-	1.8 \pm 0.7	5.2 \pm 0.9	9.2 \pm 0.4	11.2 \pm 0.6	12.3 \pm 1.2	13.9 \pm 0.7	10.7 \pm 0.7
Profondeur du cratère (nm)	-	600 \pm 23	848 \pm 8.5	946 \pm 14	1000 \pm 46	1111 \pm 60	1400 \pm 19	996 \pm 19

Tableau 16 : Rayon d'ablation calculé à partir de diamètres de cratères mesurés par profilomètre (la barre d'incertitude est estimée à partir d'une quinzaine de cratères mesurés par énergie d'impulsion.)

La forme des cratères est en auge, quelle que soit l'énergie d'impulsion. On remarque qu'à haute énergie d'impulsion, (98 μJ), on peut observer un pic dans le cratère (Figure 110). Cela est peut-être dû à un artefact, une fissure ou au phénomène d'ablation. Par

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

exemple, dans la littérature, un tel pic a déjà été observé dans des études de soudure, comme dans les papiers de (Jiang et al.) ou (Wu et al.). Les auteurs expliquent ce « keyhole » par une modification de la pression au-dessus de l'impact. Nous ne nous sommes pas plus intéressés à ce cas.

Par la suite, nous avons étudié la structure de nos échantillons en spectroscopie Raman.

Remarque : Lors de cette étude, nous avons pu remarquer que le laser devenait instable à très haute énergie supérieure à 98μJ. Ainsi l'énergie incidente est inférieure à celle donnée par le manuel. Ceci explique donc les variations de rayon et de profondeur qui deviennent moins importants.

4.2.1.2 Structure de la couche après traitement par laser

Nous avons mesuré des cartographies de spectre Raman, sous forme de bandelettes horizontales traversant l'impact. Elles ont ensuite été traitées par méthode de décomposition spectrale NMF.

Pour cette étude, il nous fallait, au préalable, connaître le spectre Raman du sol-gel de silice déposé par voie liquide. Dans la littérature, on peut trouver différents spectres de couche de silice déposé par voie liquide qui diffèrent par leur méthode de préparation. Pour obtenir le spectre correspondant à notre couche nous avons déposé une couche sur un substrat d'argent que nous avons étudié au microscope Raman. L'argent étant peu visible voire inexistant en spectroscopie Raman, nous avons pu récupérer le spectre de notre couche de silice (Figure 111). De plus, en retrouvant ce spectre sur le post-traitement NMF, nous avons pu vérifier la méthode de décomposition de composantes NMF utilisée.

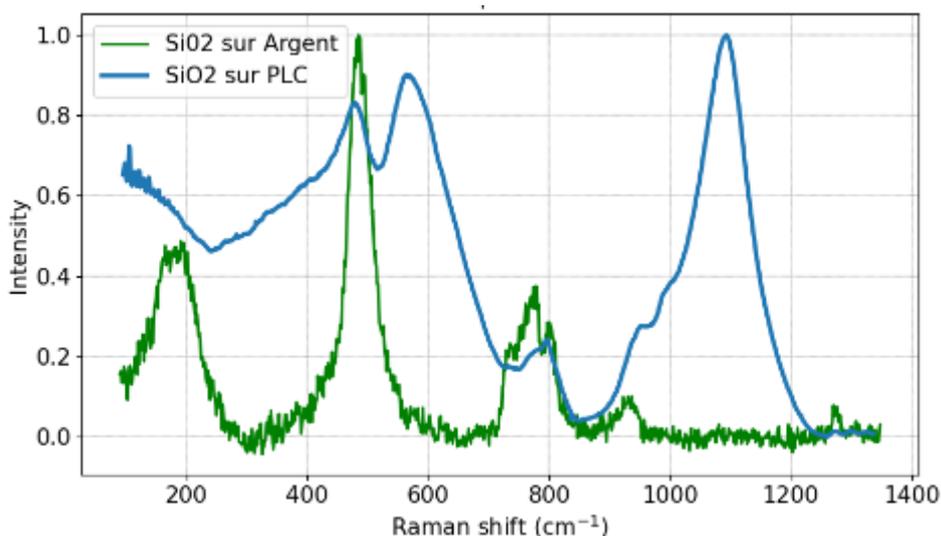


Figure 111 : Spectre Raman d'une couche de sol gel SiO₂ sur substrat d'argent

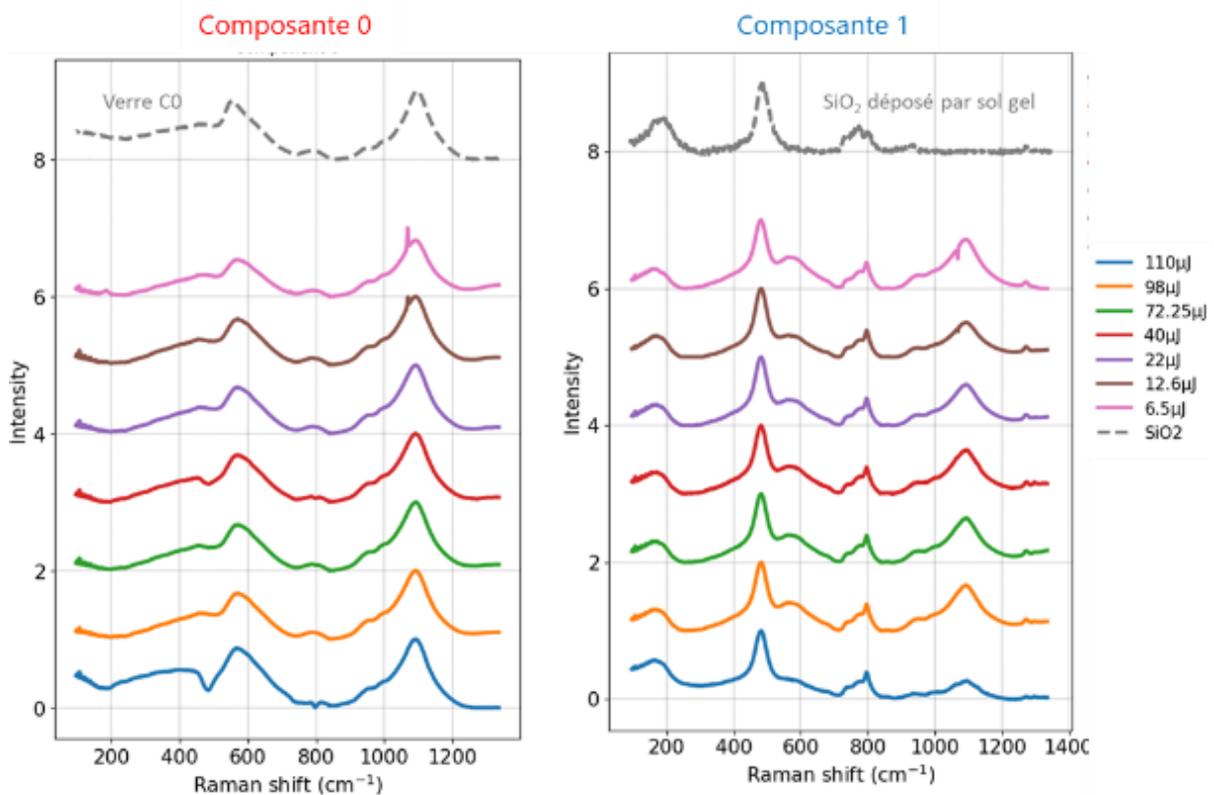
Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Concernant l'étude post-traitement, le nombre de composantes a été choisi en fonction des compositions. En effet, nous avons pu différencier deux spectres pour cet échantillon : le spectre du verre et le spectre de la couche mince de SiO₂ déposé par voie sol gel sur la cartographie Raman. Nous nous sommes donc limités à deux composantes dans le code de décomposition spectrale. La Figure 112 représente les cartographies NMF des différents impacts laser en fonction de l'énergie d'impulsion. La légende en couleur représente la proportion de chaque composante. La somme de ces composantes vaut 1.

La **composante 0** représente la composante du verre. Pour toutes les énergies d'impulsion étudiées, cette composante se situe au centre de l'impact dès 6.5µJ, énergie à partir de laquelle nous avons pu observer une ablation dans l'étude de profil par PSI.

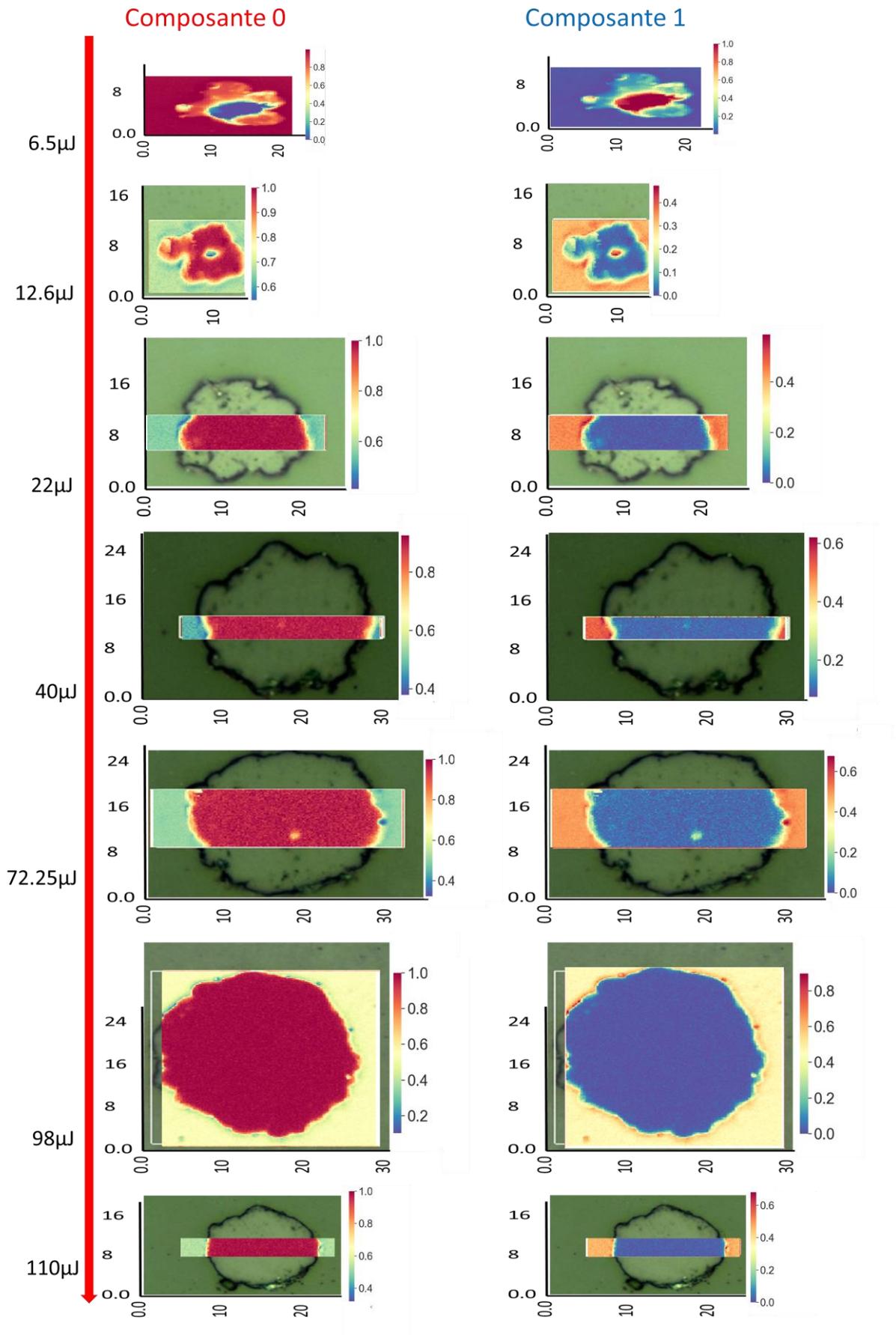
La **composante 1** représente la composante de la couche mince de silice de référence, c'est-à-dire sans traitement thermique par laser. On la retrouve aussi de manière similaire dans toutes les cartographies étudiées, tout autour de l'impact avec une proportion d'environ 50%. Le reste correspond au spectre du substrat de verre qui se trouve en dessous de la couche.

Pour cette composition de couche, nous n'avons pas observé de changement de phase ou toute autre modification structurale notable au-delà de l'ablation.



a.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns



b.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Figure 112 : Post traitement NMF de cartographie Raman d'impact laser à différentes énergies d'impulsion sur une couche mince de SiO₂ (1 μm) sur un substrat de verre : a. spectre Raman, b. cartographie localisée.

Nous avons aussi étudié ces impacts par Raman à basse fréquence, pour étudier la liaison de Si-OH de la couche de silice (Brinker Tallant, Roth, and Ashley). La partie de ce spectre, 2200-3100 cm⁻¹, représentée sur la Figure 113, est inchangée quelque soit l'énergie d'impulsion. Ce spectre se trouve tout autour de l'impact, où se situe la couche non traitée.

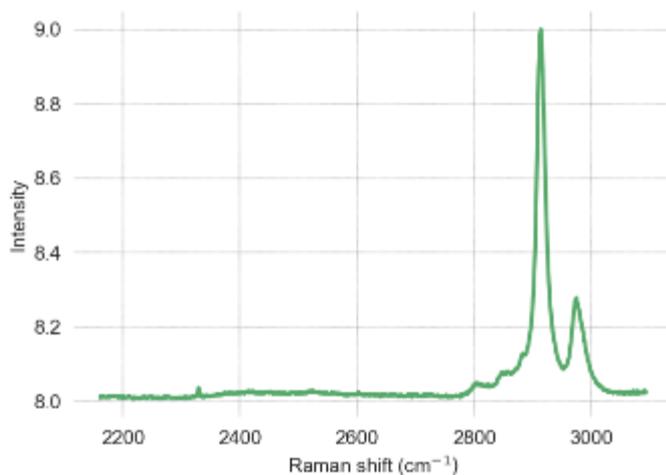


Figure 113 : Spectre à basse fréquence d'une composante de traitement par NMF (Non negative Matrix Factorization) d'un spectre de la couche de sol gel de silice.

Remarque : si on compare cette étude structurale avec la présence de keyhole à haute énergie, on ne retrouve pas de modification de structure dans le cratère. Il n'y a pas de cristallisation au fond du cratère. Si on reprend le papier de (Wu et al.), on pourrait s'attendre à observer de la cristallisation du verre dans le cratère qui proviendrait de la matière qui aurait fusionné lors de l'irradiation puis refroidi. Le pic observé n'est donc pas à priori un « keyhole. »

4.2.1.3 Compréhension du mécanisme d'ablation dans le cas d'une couche peu absorbante

Nous supposons que le mécanisme d'ablation est régi par la température. La forme en auge du cratère laisse suggérer qu'il y ait l'existence d'un seuil de température d'ablation, soit il y a ablation soit aucune modification n'est visible en microscopie optique et spectroscopie Raman.

Nous avons cherché à déterminer le seuil d'ablation de notre couche de SiO₂ déposée par voie liquide. Ainsi, nous avons étudié le cas avec une énergie d'impulsion où un

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

début d'ablation est visible, soit une topographie négative visible à l'interféromètre. On observe qu'à partir d'une énergie d'impulsion de 6.5μJ, on peut observer un cratère. Cette énergie est supposée être l'énergie seuil permettant d'obtenir une ablation. A partir de nos simulations numériques, nous déterminons la température seuil d'ablation pour $E_p = 6.5\mu J$.

On rappelle que d'après (Nath and Ashish), le phénomène d'ablation est un processus rapide inférieur à quelques nanosecondes. Ce laps de temps est très court sur nos courbes de traitement thermique simulé par éléments finis, de l'ordre de la durée de l'impulsion. Nous avons donc supposé que la température maximale atteinte en surface au centre du faisceau à cette énergie est la température seuil d'ablation. D'après nos simulations numériques, nous obtenons une température d'ablation de l'ordre de 1050K. Dans la littérature, il est difficile d'avoir des informations sur les températures de transformation d'une couche de silice déposée par sol-gel. En effet ces températures dépendent énormément de l'élaboration. En revanche, on peut tout de même comparer cette température à une température de fusion d'une lame de gel de silice pure donnée dans l'article de (Livage) et qui vaut 400K. En effet, l'auteur nous informe que le gel de silice peut faire diminuer de façon importante la température de fusion de la silice dans des échantillons déposés par voie sol-gel. Ainsi, cela expliquerait pourquoi la température d'ablation estimée est bien inférieure à la température de fusion de la silice (de l'ordre de 2000K).

La distribution de température calculée à partir d'une énergie supérieure à 6.5μJ est surestimée. En effet, à partir de cette énergie le phénomène d'ablation induit des pertes d'énergie que nous ne prenons pas en compte dans notre modèle. Pour estimer ces pertes, et avoir un modèle prédictif qui les prennent en compte, nous avons calculé la température aux rayons d'ablation pour les différentes énergies d'impulsion. A cet endroit la température doit être égale ou très proche de la température d'ablation.

On ajuste donc nos simulations thermiques, en prenant en compte un coefficient α englobant toutes les pertes d'énergie dues aux mécanismes d'ablation. En imposant la température seuil d'ablation au rayon limite d'ablation, on obtient le coefficient de perte α pour chaque E_p décrit dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Coefficient de perte d'énergie lors de l'interaction laser à partir de l'énergie nominale

E_{nom} (μJ)	6.5	12.6	22	40	72.25	98
Coefficient α de l'énergie E_{nom} reçu par le matériau	1	0.70	0.66	0.56	0.41	0.43
E_{eff} (μJ)	6.50	8.82	14.52	22.4	29.62	42.14

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

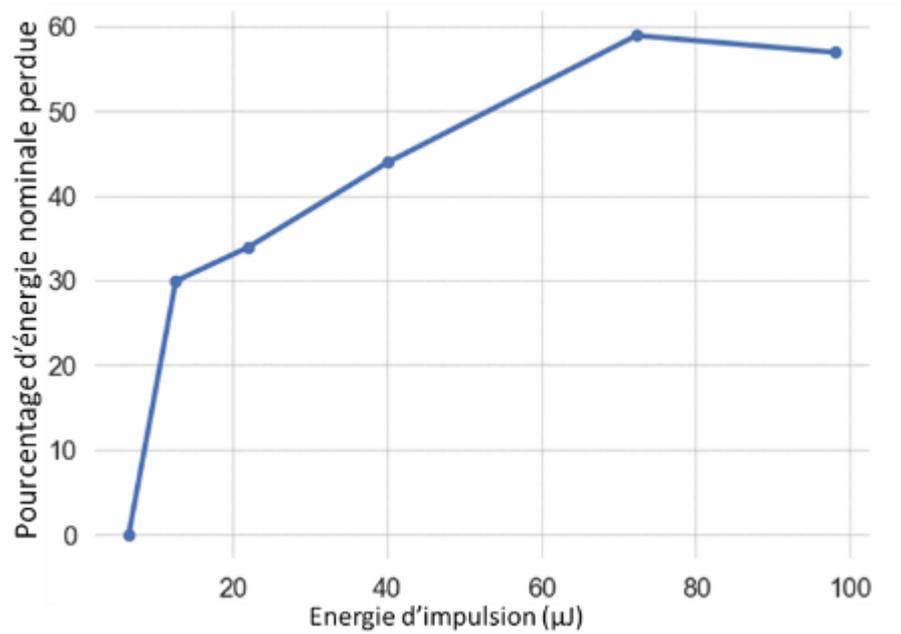


Figure 114 : Coefficient α de l'énergie nominale non reçu par le matériau

Pour de faibles énergies d'impulsion, la courbe est croissante puis elle sature à plus haute énergie, atteignant un seuil. D'après notre étude, le phénomène d'ablation induit jusqu'à 60% de perte d'énergie dans le cas de cette couche à haute énergie d'impulsion.

Dans la littérature, dans le cas de la silice, on trouve que le plasma apparaît à partir d'une fluence de 1J.cm^{-2} (Axente et al.). Cela veut donc dire, qu'il y a bien présence d'une plume de plasma dans cette étude.

D'après la littérature, en traçant le carré du rayon ablaté en fonction de l'énergie absorbée, nous pouvons trouver l'énergie seuil d'ablation ainsi que le rayon du faisceau (Jandeleit et al.). A partir du Tableau 17, nous obtenons l'énergie effective qui correspond à l'énergie absorbée par le matériau. En traçant la relation entre ces deux paramètres nous obtenons bien une droite représentée sur la Figure 115, qui nous permet d'obtenir un $E_{\text{seuil}} = 7\mu\text{J}$ et un $w_0 = 15.4 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

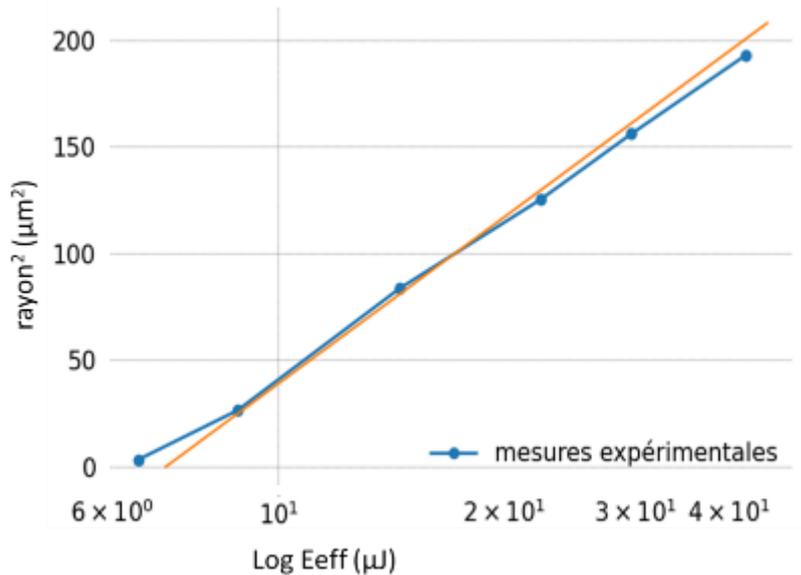


Figure 115 : Rayon du trou au carré en fonction de l'énergie absorbée (cas du SiO₂)

Les résultats obtenus à partir de la théorie sont en accord avec les données du constructeur. La petite variation de l'énergie seuil peut être expliquée par les incertitudes sur les rayons d'ablations.

Nous nous intéressons maintenant à un système composé d'une couche plus absorbante, pour pouvoir comparer les modifications/transformations induites dans chacun des cas.

4.2.2 Couche mince absorbante de TiO₂ ($\alpha_{TiO_2} = 47790 \text{ cm}^{-1}$)

4.2.2.1 Introduction

Nous avons étudié les modifications/ transformations induites par irradiation laser UV ns sur une couche mince absorbante de 100nm de TiO₂ sur un substrat de verre de type PLC (voir chapitre 3).

Deux phénomènes ont été observés : cristallisation et ablation. Pour étudier et comprendre ces phénomènes dans notre échantillon, nous avons procédé à trois études expérimentales :

- Une étude de la morphologie des différents impacts selon l'énergie d'impulsion, en les étudiant au microscope optique ainsi qu'en mesurant leur topographie.
- Une étude des modifications structurales de la matière à partir de cartographies de spectres mesurées par spectroscopie Raman ainsi qu'une approche par MEB EBSD pour étudier la cristallisation du TiO₂.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

- Une étude chimique a été faite par mesure MEB EBSD mettant en évidence la composition chimique d'un cratère.

Après avoir compris expérimentalement ce qui a été observé, nous avons procédé à une étude numérique : nous nous sommes intéressés à la distribution de températures spatio-temporelles dans les cratères aux différents endroits où les modifications/transformation ont eu lieu, à partir de notre modèle numérique.

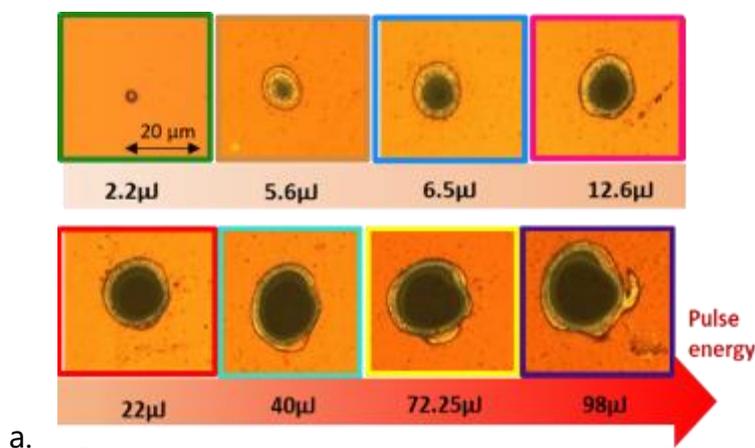
La partie qui suit provient d'un projet d'article soumis à *Applied Physics A* et est donc présentée tel quel, en particulier, en anglais.

4.2.2.2 Article

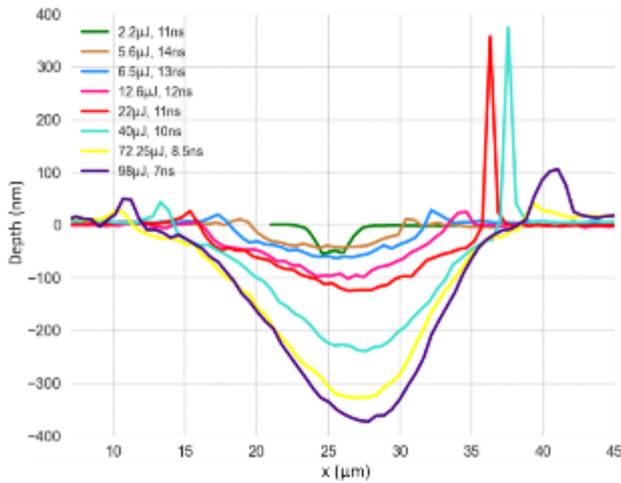
II. Results

III.1. Morphology

First, the craters were observed by an Optika binocular lens. Fig.2.a shows the typical square pattern of laser impacts obtained at 22 μ J pulse energy. In the Fig.2 we can see, a topography measurement of a crater at 22 μ J by AFM (Fig.2b) and PSI (Fig.2c) allowing to compare two types of the topography characterization. In the Fig.2c we can see, a measured height profile of a crater at 22 μ J by AFM and PSI. Both methods give very similar results.



Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns



b.

Fig.3 a. Typical optical microscope photo in reflection obj.x50 for each incident energy and b. horizontal corresponding surface profile by PSI for a single crater

The Fig.3 shows the microscope photo and topography profiles of crater in the range of laser parameters, with a pulse energy varying from 2.2 μJ to 98 μJ . At low pulse energy, the crater has a trough profile then from 12.6 μJ , the profile adopts a triangle shape. We noted that at this energy there is total ablation of the layer, i.e. a crater depth greater than 100nm forms. In addition, for pulse energy between 12.6 μJ and 98 μJ a ring of positive topography around the crater, varying from a few tens of nanometers to a few hundred nanometers, is formed. This crown is not homogeneous, as shown in Fig.2b. At low energy there is a crown but of low height (a few nanometers).

We could note also that irregularities are observable at the periphery of the impact from 22 μJ .

A statistical study was carried out on about fifteen crater profiles measured for each laser parameter. It was found that the profile shapes of the crater on the fifteen impacts of a laser parameter were similar. The depths of the crater were measured and collected in Table 3. After this statistical study, we can say that the laser impacts are well reproducible by their shape, and profile. The table 2 describes the profiles according to the pulse energy.

The topography of the craters (diameter, depth) induced by each laser pulse energy showed a moderate dispersion around the average value (Fig. 2 and 4). The crater depth and radius are related by an exponential relation (Fig.4) and depend on the deposited energy.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

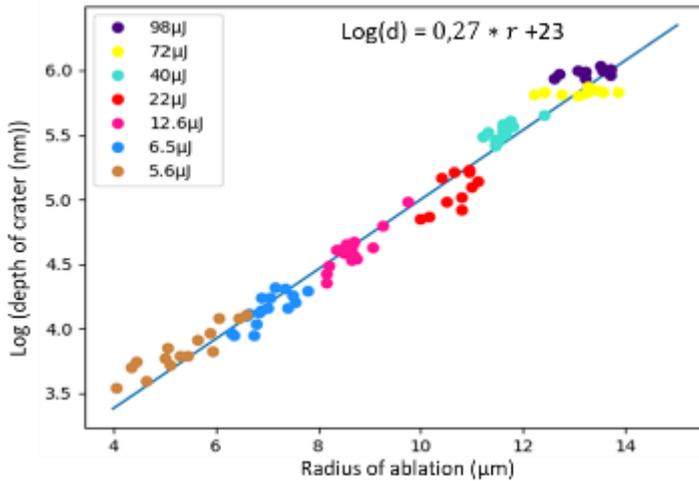


Fig.4: Dispersion of radius and depth measurements for each pulse energy and their relationship.

Table 3: Measured by PSI maximal crater radius and depth with respect to the sample surface for different pulse energy.

	2.2μJ	5.6μJ	6.5μJ	12.6μJ	22μJ	40μJ	72μJ	98μJ
Radius* (μm) r1	0.7 ± 0.3	5.3 ± 0.8	7 ± 0.4	8.6 ± 0.4	10.7 ± 0.4	11.6 ± 0.3	13 ± 0.5	13.3 ± 0.2
Depth* (μm)	-	46 ± 8	64 ± 8	101 ± 15	160.1 ± 22	250 ± 16	341 ± 7	397 ± 12

* average of about fifteen craters

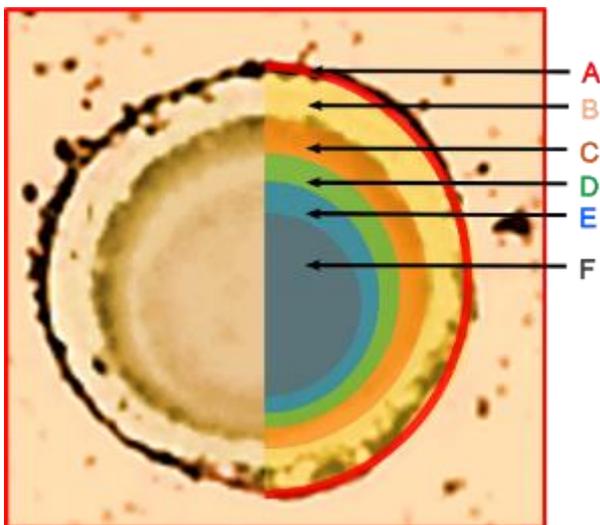


Fig.5 Schematic indicating the different zones observed with optical microscopy in

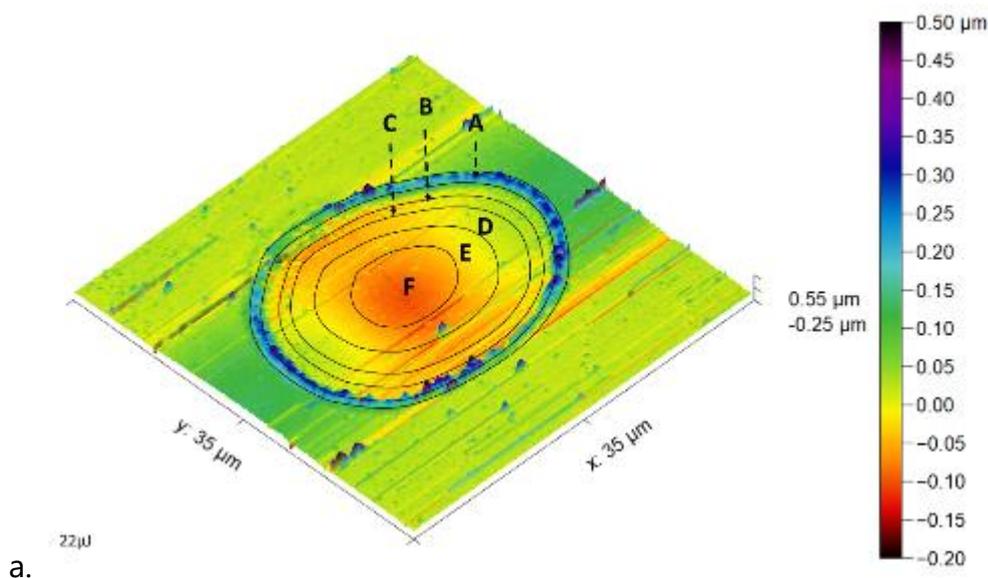
Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

reflection (obj.x50; impact with E = 22μJ)

The simple observation of the optical microscope images shows that several zones can be defined within each crater (Fig. 5). Starting from the untreated area (corresponding to lower laser fluency with respect to the beam axis), six concentric rings can be distinguished and were named from letter A to F.

To understand the origin of these areas, we studied the topography of each crater with different techniques to see if this property can explain the different optical aspect. The profiles of the craters measured by PSI reported in Fig. 3 indicate that the limit of the ablated area corresponds to the edge between zone C and D. We attributed to this limit a radius r_1 (ablation radius). There is a first positive crown corresponding to zone C, but are unable to distinguish the other zones (A-B). The external limit between non impacted area and external part of second positive crown is described by r_2 .

To check if PSI technique is limited by its lateral resolution we have investigated the topography by AFM and SEM. As shown in Fig.6a and b, the different areas can correspond to different observed morphologies, although the transition between zone E and F is very subtle in SEM and hard to distinguish in AFM. Zone F corresponds to a part of the crater where partial ablation of the substrate occurs, which could also lead to chemical modifications changing the refractive index of the material. These zones are not clearly visible at low impact energy, where we did not observe the most internal zones.



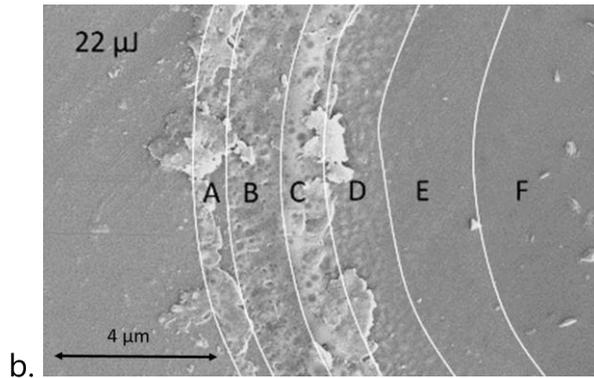
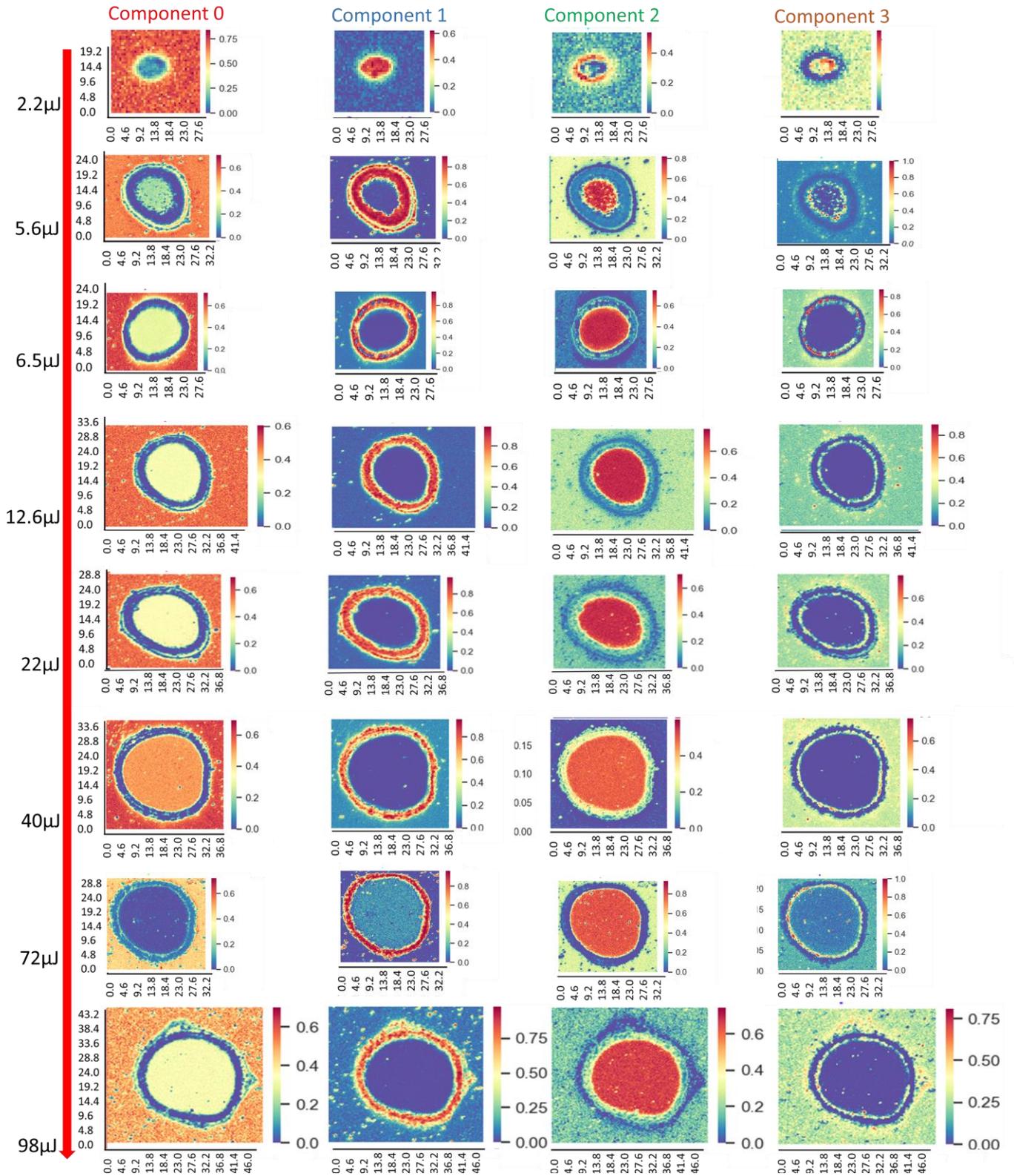


Fig.6 a. AFM and b. secondary electron image of a typical crater obtained at $E=22\mu\text{J}$. The indicated zone from A to F correspond to the area observed with an optical microscope.

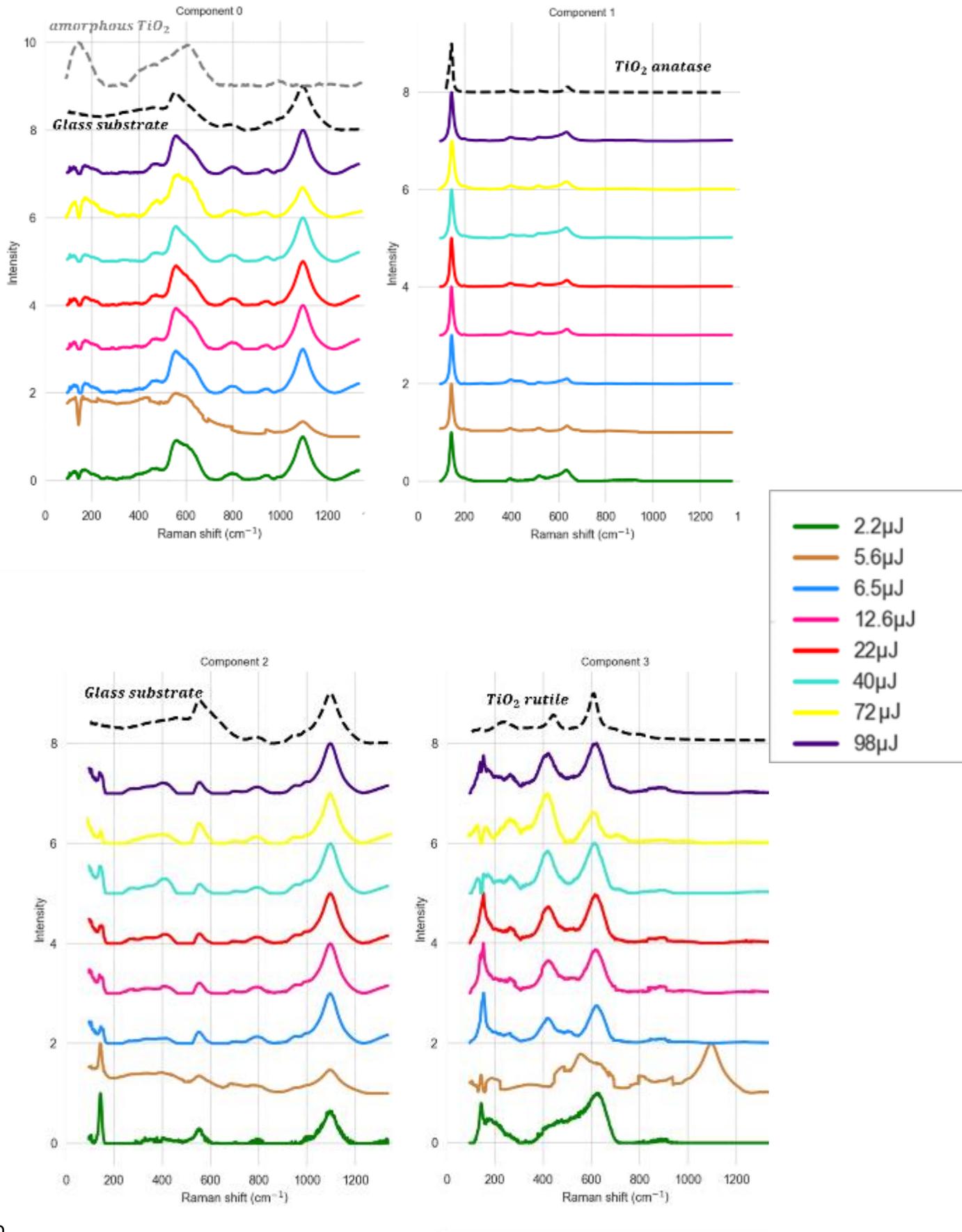
III.2 Structural characterization

The different morphologies observed are related to the energy deposited by the laser pulse, which decreases along the impact radius. Different energies are related to different modifications of the material during heating (fusion, vaporization...), and cooling (crystallization). To try to understand the origin of each zone, Raman mapping has been performed on the impact area. These measurements were then processed with the NMF method (Ben Khemis et al. ; Woelffel et al.), which consists in a linear decomposition of the multispectral analysis into a series of components identified after a principal component analysis (PCA) scan. The number of NMF component was optimized according to the number of different observable structures. For the 8 craters studied (induced by different deposited energy), 4 main components were identified and present a good compromise between the quality of spectra fitting and physical pertinence. If this number of components increased, the spectra visible on the other components do not contain the characteristics bands for the known species (in the RUFF database) and these spectra are considered to correspond to noise. The components spectra (Fig.7b) and their contribution at each point of map to the measured spectrum (Fig.7a) are the following according to the pulse energy (Fig.7).

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns



Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns



b

Fig.7 NMF components of Raman impact according to pulse energy. The glass reference spectrum is from a measurement and the other reference spectra are from the (RRUFF) For each pulse energy, the sum of the components is equal to 1.

Component 0 is observed mainly outside the impact area. The comparison with the Raman spectrum of an untreated sample suggests that this component contains the common for all measured spectra vibrational contribution of the glass substrate with the amorphous TiO₂ film bands. For each laser parameter, the bands specific to the glass substrate are present but an additional bump was observed at around 650 cm⁻¹ for low energy (<12.6μJ). This could correspond to an amorphous TiO₂ band. Indeed, at low energy, the thin layer is not completely ablated (Fig.3b) so there is amorphous TiO₂ in the center of the crater. It is there (explained by the extent of the probed volume) with a proportion of 25% at low energy (light green), then which tends to increase to a component representing 35% of the mapping. It was noted that at 72μJ, the mapping did not follow this trend. The presence of this component in the center of an impact can be also explained by the deposition of the material from plasma.

Component 1 was observed on a wide region between the crater edge and the external zone. Its position and width follows the shape of the crater. One or several rings were observed within this area that we identified as zone A, B and C. The radii of these rings vary according to the pulse energy. At low energy, the ring is wider. The Raman spectrum of the component 1 corresponds to the anatase phase. In addition, for certain energies (for example 5.6μJ), we observed a second anatase ring, well separated. To quantify the energy impact we follow two special radii of these two rings. The first one corresponds to the external part of the anatase and it is also previously identified as the radius r₂ (end of zone A: interface between impacted and not impacted material). The second one is defined as the smallest radius (r₃) for which we observe the anatase component. Also it is noticeable that the position of the anatase peak can vary between 143.5 cm⁻¹ or 144.5 cm⁻¹.

Component 2 is found in the center of the craters and is again attributed to glass. At low energy (2.2μJ), at the center of the impact, this component is weak or even non-existent, whereas it becomes very large especially when $E_p > 12.6\mu J$. Indeed, this component representing the modified or deposited materials in the center of the impact. The glass substrate bands are important in this component when there is total ablation of the film of TiO₂ (visible in fig. 3b from 12.6 μJ). Especially, the large band at 1100 cm⁻¹ corresponded to the contribution of non-bridging oxygen increases in this zone. For each energy studied, around the crater there is a blue ring signifying that this component 2 is non-existent. Indeed, according to component 1, this zone corresponds to the anatase ring.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Component 3 mainly represents the specific spectrum of rutile. It is located on a ring, like anatase. A radius (r_4) of this ring is similar to the radius of the small anatase ring (r_3). Note that the thickness of the small rutile ring is constant whatever E_p . For $22 < E_p < 72\mu\text{J}$, component 3 mainly represents rutile but the anatase peak is also observed.

The anatase peak observed in this component is not always at the same Raman shift. According the literature data, the reference position of anatase is 143.5 cm^{-1} or 144.5 cm^{-1} (Pighini). In component 1, this peak varies between 143.5 cm^{-1} and 150 cm^{-1} . In the literature, this Raman shift can have several origins: crystal size, non-stoichiometry or constraints (Pighini).

This component is different at low energy. Indeed, for $E_p = 2.2\mu\text{J}$ this component corresponds rather to amorphous TiO₂, which would explain its location on the map everywhere around the impact. For $5.6\mu\text{J}$, this component tends to resemble the spectrum of glass, but its shape is not very conclusive (probably due to a mathematical error).

We wanted to better correlate these different components to the different zones studied in Fig.5. To do this, we measured the radius delimiting the different components. (Table 3)

Table 4: Limit radius of ablation and crystallization (defined in Fig.10) for investigated pulse energies.

	2.2 μJ	5.6 μJ	6.5 μJ	12.6 μJ	22 μJ	40 μJ	72 μJ	98 μJ
Limit internal radius of anatase and external radius of rutile (μm)- $r_3 = r_4$	0.5 \pm 0.5	5.5 \pm 0.5	7 \pm 0.5	9 \pm 0.5	10.2 \pm 0.5	11.5 \pm 0.5	12.5 \pm 0.5	13 \pm 0.5
Limit external radius of anatase (μm) – r_2	3 \pm 0.5	9.4 \pm 0.5	9.5 \pm 0.5	10.5 \pm 0.5	13 \pm 0.5	15 \pm 0.5	17.5 \pm 0.5	17 \pm 0.5
Limit radius of ablation – r_1	0.7 \pm 0.3	5.3 \pm 0.8	7 \pm 0.4	8.6 \pm 0.4	10.7 \pm 0.4	11.6 \pm 0.3	13 \pm 0.5	13.3 \pm 0.2

*The uncertainties for ablation are determined from statistical measurements and those for crystallization are determined from the not very round shape of the single impacts observed by Raman.

Component 1 corresponds to zones A and B. This is clearly visible in Fig.7a, at $5.6\mu\text{J}$, there are 2 rings of anatase: the internal one corresponding to the limit of zone B near the interface with zone C and the one with a higher radius corresponding to zone A.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Component 2 describes the glass substrate and corresponds to zone E, F and D.

Component 3 related to rutile therefore corresponds to zones C.

Raman analysis suggests that a part of TiO₂ crystallized under anatase and a part under rutile. Then, we have used SEM EBSD measurement to try to access to the crystallite size and texture.

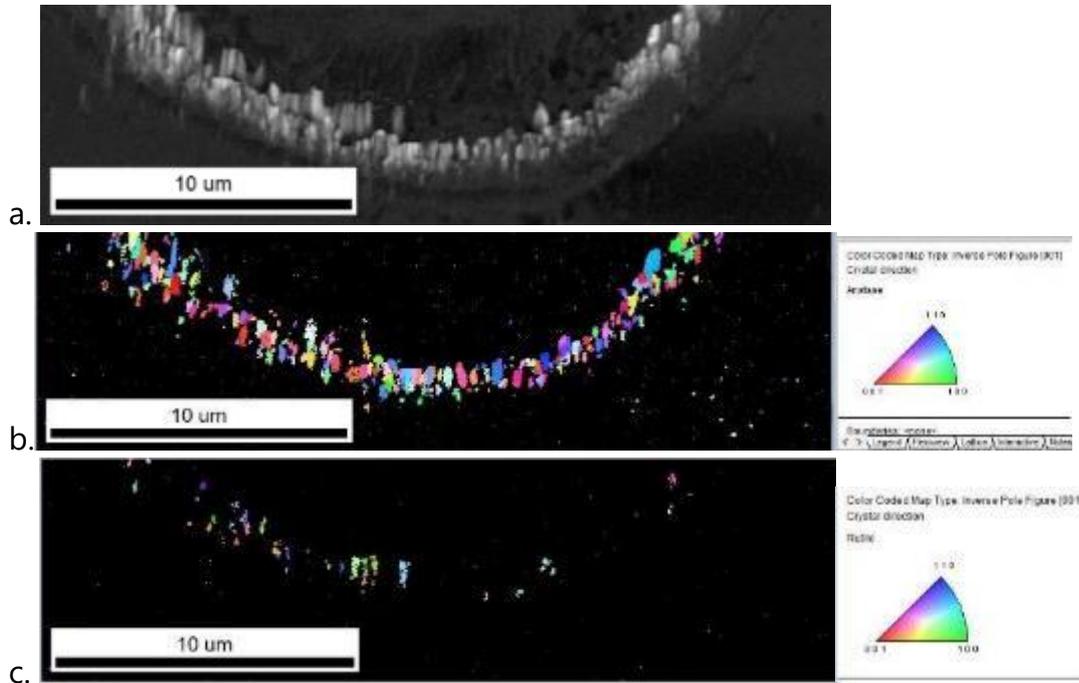


Fig.8 partial SEM images of the impact at 22μJ -11ns: a. image from secondary electrons b. EBSD inverse pole imaging of anatase crystal orientation, c. EBSD inverse pole imaging of rutile crystal orientation. The coding direction is perpendicular to the sample surface following the color sector enclosed on the right of the pictures.

N.B.: The elongated grain size is due to poor tilt correction by the measurement software due to the topography.

In Fig.8, the two crystalline phases observed are indeed rutile and anatase, in accordance with the Raman study (Fig.7). Figure 8a represents 2 rings (B and C that cannot be differentiated in EBSD). The radius of the rutile ring appears inside the zone of the anatase one in figure 8b. From the phase diagram (Meyer et al.), Rutile phase appears at higher temperatures than the anatase one. This corresponds to the increasing temperature towards the center. The radius of the rutile visible in figure 8 is close to that one visible for the small rutile ring in Raman (Fig.7a).

We were hereafter looking to study the chemical composition of the crater to point out track the possible redeposition of TiO₂ in the ablated area.

Chemical analyses

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

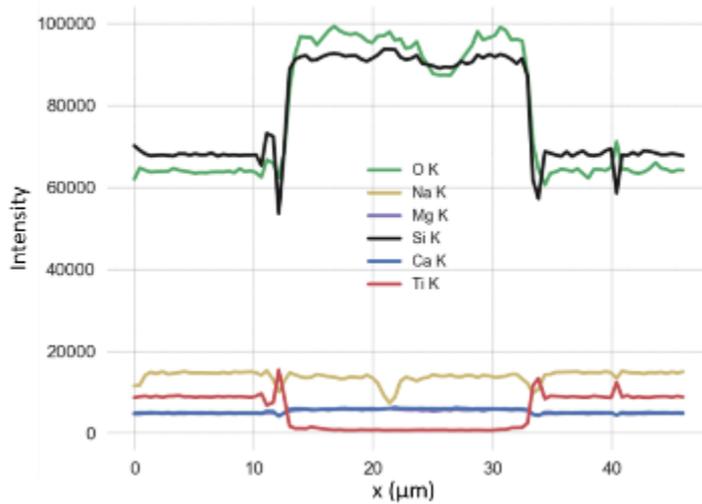


Fig.9 SEM EDS chemical analysis of the impact for $E_p = 98\mu\text{J}$

Figure 9, shows the chemical profiles around and in a crater. We note yet that substrate composition is not affected by the irradiation. In the crater, there is no Ti but the components of the glass. There was therefore no redeposition of TiO₂ at the center of the crater.

In the crater, with $E_p=98\mu\text{J}$, over a diameter of 21 μm, there is no Ti (Fig.9). This dimension is less than the ablation radius corresponding to r_1 described in table 4. This therefore means that there is titanium on the slopes of the crater. Zones below r_1 corresponding to rutile and part of the anatase ring (Fig.7)) are in the crater.

We noted the presence of glass constituents: Mg, O, Si, Ca, Na on the sides of the craters which are due to the volume probed during the measurement. These data are consistent with the Raman measurement

I. Discussion

IV.a Experimental study of the impact area

We have studied the modifications of a 100 nm layer of TiO₂ induced by a ns UV laser treatment. Several concentric areas were observed within and outside the ablated zone (quoted from A to F). These zones show different morphologies and crystallization phases. Raman and SEM EBSD investigation showed crystallization of TiO₂ with ring shape (A, to C): A is the crystallization of the film under anatase, B and C are mainly anatase crystallization with positive topography but contains also a rutile phase from the film or with positive topography. One of the rings arose likely from a redeposition and therefore appears as a bad crystallization. This ring is thus hardly observable through EBSD analysis which is sensitive to the quality of crystallization. Furthermore, the two kinds of anatase rings (inside zones A to C) are very close to each other and therefore

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

not differentiable.

Table 3 collects the radius measurements of the different crystallization and ablation zones. The radii are determined from the diameters of the various rings measured on the maps of the various components of anatase and rutile in Fig.7. The radius of ablation was determined from the topography in Fig.4. These radii are called r1, r2 and r4 and they are defined properly in the Fig.10.

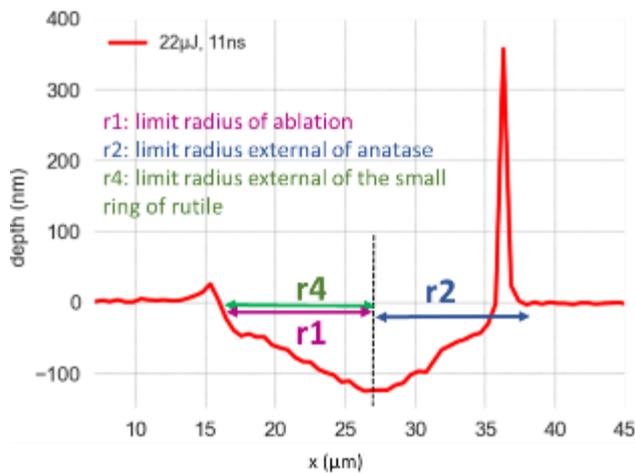


Fig.10: Schematic representation of a crater profile at 22µJ, where the radius of ablation and crystallization are represented.

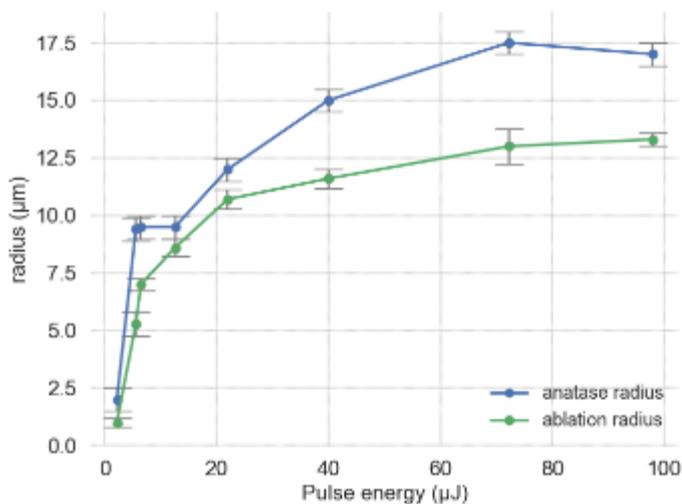


Fig.11 Limit radius according to pulse energy for ablation (r1) and external crystallization radius of anatase (r2)

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

In Fig.11, one can observe the change of the limit radius of ablation and anatase crystallization which increase with the pulse energy. We deduce that TiO₂ crystallizes in anatase, already from a low pulse energy.

In the first energy domain, defined by a pulse energy between 2.2 and 12.6 μJ, only part of the layer is ablated as visible on the profile (Fig. 3b). With these pulse energies, the TiO₂ layer is modified: it is worn down in the center until ablation. Crystallization in rutile (defined inside zone B-C) and in anatase (zones A to C) is observable in the form of two rings for each crystallization. The rutile and anatase ring further from the center (zone B-C) forms a positive crown, a few nanometers high, visible on the profiles (Fig.3b). Note that the profile, in the zone with a pulse energy between 5.6 and 12.6 μJ, is trough-shaped. This crater shape is not the same when the layer is completely ablated at higher pulse energy.

A second domain is defined by a pulse energy between 12.6 μJ and 22μJ. The TiO₂ layer continues to be ablated down to the glass, (Fig.3b - Table 2) and beyond this observation is verified by the NMF Raman study, which revealed a glass component that does not exist in the center of the crater (Fig.7). A new zone (zone F) is observable in optical microscopy which corresponds to the glass substrate.

The third domain is defined for pulse energy greater than 22μJ. At high pulse energy, the TiO₂ layer is completely ablated in the center as well as part of the glass substrate, (Fig.3b - Table 1). This area is characterized by a triangle-shaped crater profile which can be explained by the physicochemical properties of glass. There is a gradual vaporization of the material which depends on the reached temperature and on the kinetics. The temperature has probably an important role in all these transformations phenomena. Therefore, we made simulation in order to draw further conclusion on the process.

IV.b Simulation of the temperature distribution and evolution within the sample

i. Laser-induced temperature distribution and propagation: establishing the heat transfer equation

The conduction and radiation are the two types of heat transfer are usually present and should be taken into account. However, it is impossible to describe such time-dependent system analytically. For this reason, the problems related to non-steady-state cases are usually reduced to a single heat transfer type. In the case of conduction, our problem can be described by the equation:

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = -k\Delta T + \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3)$$

Here ρ is the density of material, C_p the heat capacity at constant pressure, k stands for

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

thermal conductivity of material. In the case of photo-induced heating the heat source $\frac{\delta Q}{\delta t}$ is generated by the absorption of the incident light, in our case a laser beam. Moreover, this volume heat source is not isotropic. In fact, the spatial distribution of the absorbed energy in such system will depend on the radial distribution of the laser intensity and on the absorption properties of the sample.

Our problem is not analytically solvable, in particular because of the temporal envelope of the pulse. Therefore, we used the COMSOL software which solved equations by finite element method to study the temperature distribution.

For our calculations we assume that the laser power has a Gaussian profile in the sample plan at any point along the propagation direction z of the beam. The beam radius $w(z)$ at coordinate z is defined as radius where the intensity is $1/e^2$. The beam will diverge after its focal point called laser waist and referred to as w_0 . In a transparent medium, the intensity propagates as

$$I(r, z, t) = I_0(t) \cdot \left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (4)$$

For the sake of simplicity, we have neglected the interference effects. If we also neglect divergence on the analyzed volume ($w(z) = w_0$), the integration of equation 2 in polar coordinates yields:

$$I(r, t) = P_{laser}(t) \frac{2}{\pi w_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \quad (5)$$

Finally, since the laser beam will get absorbed during the propagation, one has to take into account the Beer Lambert law and the reflection coefficient on the surface and each interface. In case of bare substrate (no layers) the spatial-temporal distribution of heat volume density deposited through laser treatment is as follows:

$$Q(r, z, t) = \alpha(1 - R) \exp(-\alpha z) \frac{2P_{laser}(t)}{\pi w_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \quad (6)$$

Our system is composed of a layer and a substrate. Two equations of type (6) define the source of each part by adapting the reflection coefficient.

ii. Temperature distribution without taking into account phase change

We wanted to determine the threshold temperatures of crystallization and ablation. We placed ourselves at the edge of the crater, where the topography is on the verge of becoming negative, which means that the ablation condition is not reached but close to it. By varying the energy of the pulse, the limiting radius increases. This dependency

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

carries information about the ablation process occurring at the center. Figure 12 represents the evolution of the temperature at the points at the limit radius before the ablation appearance according to the various pulse energies.

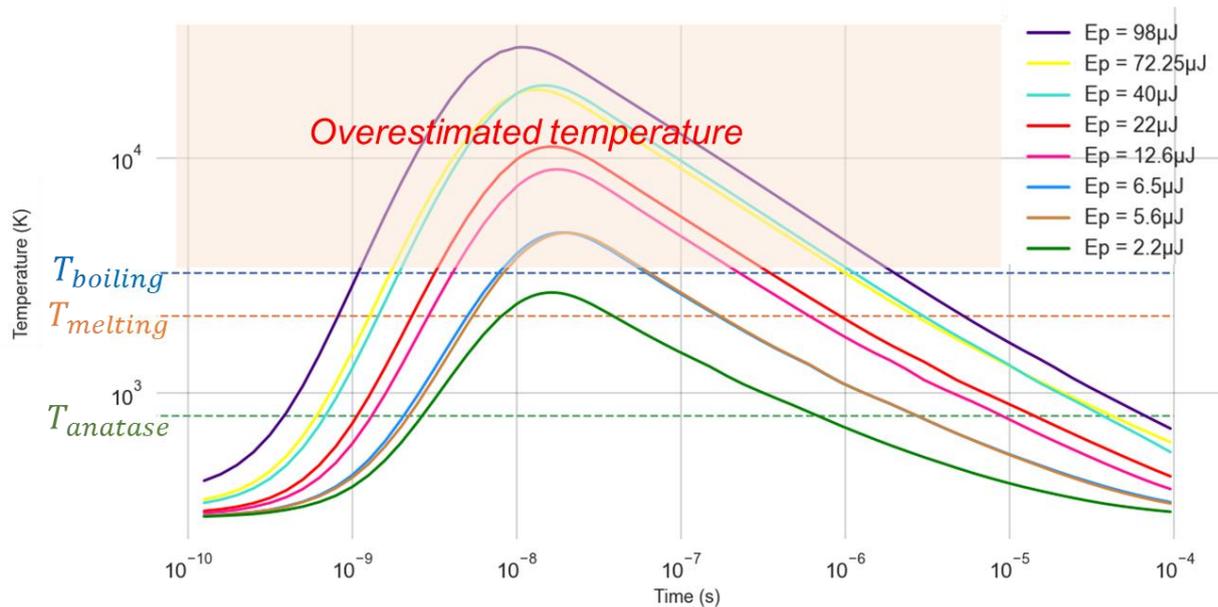


Fig.12 Numerical simulation of the temperature evolution at the surface ($z=0$) at the maximum radius where the ablation is experimentally observed. For comparison, the horizontal lines report transformation temperature. $T_{anatase}$ corresponds to the T_x of the crystallization domain, i.e. the lowest temperature at which anatase can form)

Very large temperatures appears in Fig.11. Moreover, we expect the process to occur at the same temperature i.e. T_{abl} . We tentatively attribute this discrepancy to the fact that we are trying to compare our model with situations in which ablation was observed, and therefore a part of energy is absorbed by other processes (fusion, vaporization ...) and not converted into a temperature increase in the sample. The fact that this discrepancy increases with the laser energy suggested also that the energy loss increases with it.

Equation 6 does not include ablation related processes such as phase change, loss of material, gas ionization processes, but, there is a special energy for which the computation is fully applicable. It is when the boundary radius is zero. If we consider that all light energy is absorbed and converted into a temperature increase neglecting all other processes, we can calculate minimal temperature above which ablation occurs. On the other hand, to be able to determine the ablation conditions, it is important to know what is the incubation time necessary for the material to begin to be removed. According to Fig.1 of (Nath and Ashish), this time is between 10 and a few nanoseconds. Thus this time would allow us to know the ablation threshold temperature. for that it would be necessary to delimit the maximum of the curve of the evolution of temperature, by taking the temperature limit exceeded during at least corresponding lapse of time. The evolution of temperature being represented in logarithmic scale, this lapse of time, is

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

very small and almost not visible on the curve around the maximum temperature (Fig.12). The ablation kinetics is therefore considered instantaneous.

At 2.2 μJ , the statistics on the ablation radius indicates us that we are in the case where E_p is close to the threshold energy of ablation (some ablation occurs only on less than half of the impacts: only 5 craters with a negative topography could be measured out of the 15 studied). We therefore assume that we are in the limit conditions of the ablation phenomenon. At this pulse energy the numerical calculation previously exposed might give the right temperature, since there is no vaporization or ablation yet, if we assume that all the incident energy absorbed by the material is then converted into a temperature increase.

The temperature calculation for the case where the ablation radius is close to 0, gives a threshold temperature of 2600 K. This temperature is between the melting temperature, 2131 K (Kadri et al.) and the boiling temperature, 3245 K (Advances-Materials-Manufacturer) of a thin layer of TiO₂. In addition, one can notice, on the thermodynamic equilibrium simulation represented in Fig.13, that this temperature is situated in a range where the TiO₂ can be present in the liquid phase and/or transform into the gaseous phase.

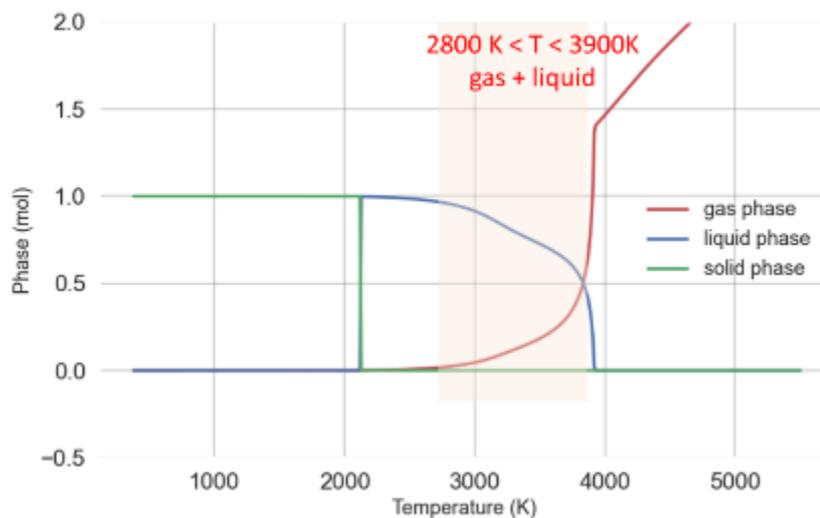


Fig.13 Thermodynamic equilibrium of TiO₂ phases as function of temperature (using Factsage software)

Indeed, this is in agreement with Fig.6b where we observed the presence of bubbles on areas B and C corresponding to the anatase rings. The temperature at these places is therefore higher than the temperature where the first gaseous phases are visible on the phase diagram (i.e. approximately 2800K).

This may define the necessary minimal conditions applied at the boundary of the crater whatever the energy. On the contrary, as we could see in the Fig.12 (that shows the temperature evolution for limit radius according to the pulse energy), the temperature

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

is much larger than the minimum condition, it is therefore not credible. This is due obviously to the fact that the energy consumed in the phase change, crystallization, vaporization for smaller radius is not taken into account neither the attenuation of the pulse through the possible plume formed by a plasma that absorb the laser light strongly. This is shown in (Zhang Ghan), the plasma might absorb the largest part of the incident energy by inverse brehmstralung (particle acceleration).

We thus understood that the energy devoted to heating the material is lower to much lower than the incident one.

The energy received by the material is $E_{eff} = E_{nom} \cdot \alpha$ with α is a reduction coefficient on the energy adjusted so that the temperature at the limit radius of ablation is equal to the ablation temperature, E_{nom} is the incident energy and E_{eff} is the energy absorbed by the material. Therefore, we introduced in such a way a reduction factor that is the ratio between the ablation threshold temperature and the maximum temperature reached. The values of α are reported in Table 5.

Table 5: Energy effectively absorbed by the sample

E_{nom} (μ J)	2.2	5.6	6.5	12.6	22	40	72	98
T_{max} at limit radius (K) r1	2600 \pm 200	4800 \pm 200	4600 \pm 200	9900 \pm 200	14 600 \pm 200	13 900 \pm 200	20 800 \pm 200	26 200 \pm 200
α	0.98 \pm 0.02	0.53 \pm 0.02	0.53 \pm 0.02	0.28 \pm 0.01	0.22 \pm 0.002	0.12 \pm 0.002	0.12 \pm 0.001	0.08 \pm 0.001
E_{eff}	2.2	2.97	3.43	3.48	4.84	4.78	9.01	8.04

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

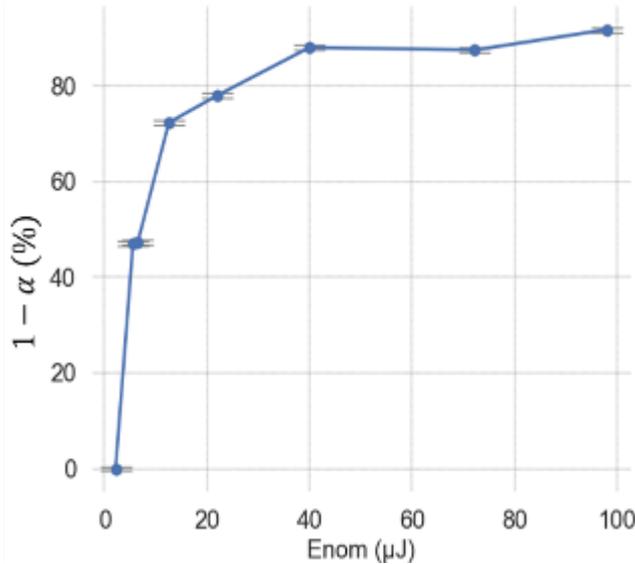


Fig.14 Fraction of energy lost in the various process

Indeed, these results can be compared to the paper from (Zhang Ghan), where it is written that the phenomenon of ablation could absorb up to 98% of the energy.

Assuming, a Gaussian beam profile, leads to consider a linear relation between the square of the ablation radius and the log of the energy absorbed by the material (Jandeleit et al.). The meaning of this equation is that the temperature at the edge of the ablated region is mainly deformed by the beam intensity at this place. i.e. the temperature is the minimum one for ablation and the intensity is also the same whatever the energy. According to the curve in the Fig.14, we obtain $E_{seuil\ d'ablation} = 2.3\mu J$ (the slope contains the waist of the supplier, i.e. $w_0 = 15\mu m$). The graph of the Fig.15, allowed us to say that the pulse duration has a negligible effect on the proportionality of the temperature with the energy defined as being $E = P * \tau$ (table 1)

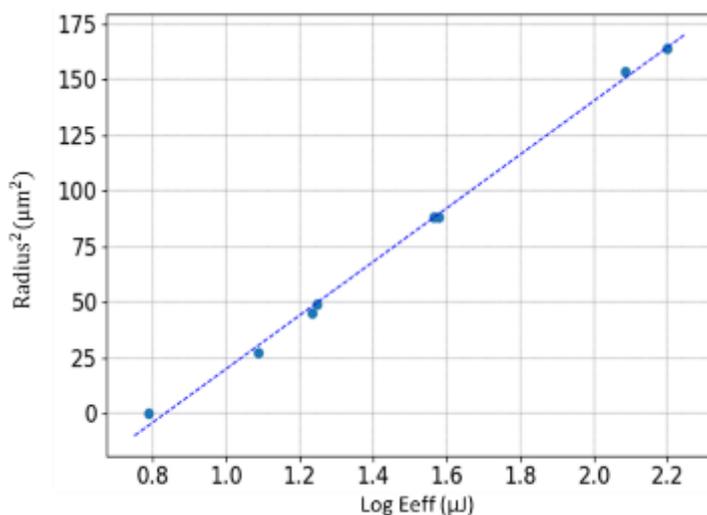


Fig.15 Square of crater radius as a function of the logarithm of effective energy

Crystallization

Assuming that the topography effect on the calculation can be neglected, we were interested in the crystallized TiO₂ zone, by studying the temperature distribution at the level of these zones. Now, as we knew the effective E_p , we know the effective $T(t,r,z)$ and we are able to correlate the zones where we observed crystallization with the simulated temperature evolution. However, we still neglect in our model the fact that the ablated area did not participate to heat conduction anymore.

We considered that in the zone with the anatase crystallization (mainly zones A to C) of the amorphous layer, the thermal treatment $T(t)$ must have crossed the crystallization domain in the temperature-time diagram. In particular, as the amplitude of $T(t)$ is decreasing with r increasing, the largest radius where anatase is observed (zone A) corresponds to the case, where $T(t)$ is tangent to the anatase crystallization domain.

Using the T distribution, we computed above, the temporal evolution of T at this radius. For deducing the active time in the TTT representation, we had to suppress from the laboratory time (origin = pulse switching on), the time when T overcame the temperature of glass transition of the TiO₂ layer and then put the obtained curve in the graph. But we do not know it. However, we know a temperature not so close that is the crystallization one (Meyer et al.). The result is shown in Fig.16 below.

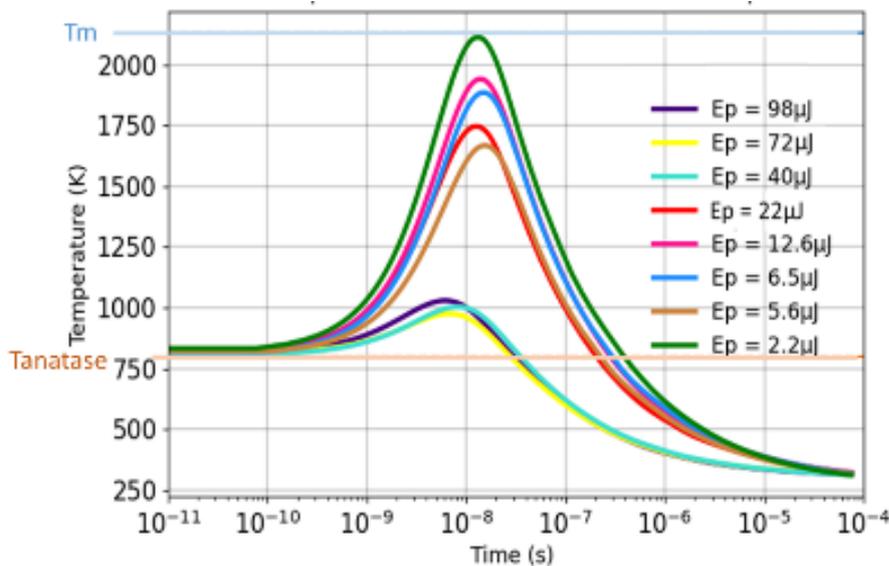


Fig.16 Numerical simulation of the temperature evolution at the limit radius (r_2) where the anatase crystallization occurs. Curves are indexed with the incident pulse energies but calculated with the reduction factor α of the Fig.13.

Two groups of curves can be observed: the first one is the case concerning laser treatments that do not cause ablation of the substrate, i.e. with pulse energies $\leq 22 \mu\text{J}$ (red, pink, blue, brown and green curve in fig.16a). These curves are quite similar to each other with a maximum temperature around 1750K. The second group concerns the

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

temperature curves of laser treatments with higher energies (40 to 98μJ), for which a part of the substrate is ablated. The maximum temperature for all these curves is around 1000K. The difference between these two temperatures could be explained by the difference in the ablated material in the center and which could have an impact on the entire temperature distribution.

In fact, all these curves have the same physical meaning: the limit of the crystallized zone. Thus, all these curves should represent only one and unique curve with some dispersion. We decided not to consider the curves with $E_p > 40\mu\text{J}$. Indeed, the ablation of the substrate must disturb the overall temperature distribution more strongly than in the other cases at lower pulse energy. The calculated temperature is therefore not the correct one, it is underestimated. The temperature at the crystallization radius occurring a bit after the definition of the ablation radius does not follow the same temporal evolution as the one at the ablation radius.

The dispersion between all these curves can be explained by the uncertainties on the points studied (the ablation limit radius being determined experimentally). This therefore also introduced uncertainty into the calculation of alpha. Another possible explanation is that the outer radii of the anatase ring are determined from the NMF study of Raman maps. However, we saw that there could be 2 rings of anatase, one of which could possibly be due to redeposition. Since these two rings are not discernible for all pulse energies, it is possible that at high energy the true outer radius of the anatase ring crystallized in place is greatly overestimated. Another source of error can come from the fluctuations of the impacts.

Finally, we obtained a group of curves which by definition is tangent to crystallization domain in TTT diagram. It would therefore delimit the crystallization zone at a point the minimum time for crystallization.

It's worth noticing that our simulations indicate that the crystallization is achieved at temperatures below the fusion threshold, which would imply a solid-solid phase transition as it is already observed in another study and with another laser (Savytskii et al.). There is no melting which is astonishing.

In table 3 is noted the external radius of the small rutile ring (r_4). By calculating the temperature at this rutile crystallization limit radius using the reduction factor, the temperature curves obtained by the same study are added to Fig.16. We obtain, as in the case of anatase, a single curve tangent to the domain of crystallization of rutile.

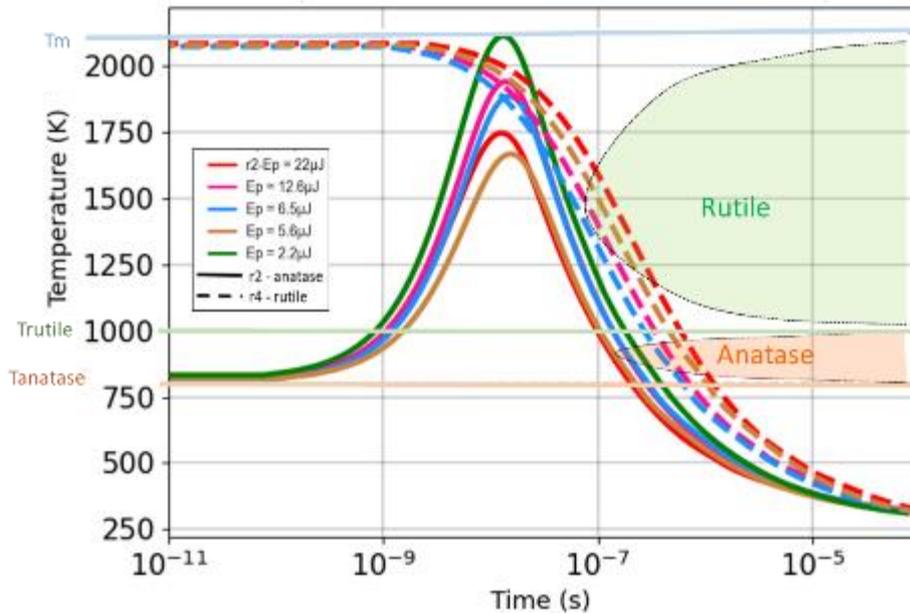


Fig.17 Numerical simulation of the temperature evolution at the limiting radius (r_2) where the crystallization of anatase occurs and r_4 with the crystallization of rutile occurs. Curves are indexed with the incident pulse energies but take into account the reduction factor.

V.c Ablation process

To modify a thin layer of TiO₂, the transformation temperatures must be reached for a sufficiently long time. Two transformations are observed: the ablation of the layer and the crystallization inside and outside the crater formed.

Two types of crystallization are observed: one in rutile with a crystallization temperature T_x of the order of 800 K in the form of two rings, one near the center and another with a larger radius, and one in anatase with a temperature of T_x crystallization of the order of 1000K in the form of one or two rings depending on the pulse energy Laser-induced ring crystallization is well known in the literature (Meyer et al.).

Several scenarios are possible to explain the observable phenomena:

To modify a thin layer of TiO₂, the transformation temperatures must be reached for a sufficiently long time. Three transformations are observed: the ablation of the layer and the crystallization inside and outside the crater forming a crown of positive topography. Several other solutions are proposed to explain these observed phenomena:

- In the literature, the article by (Baset et al.), informs us that the heating by laser of a material can lead to a swelling of the material forming a bump. Then, the more the temperature increases at the center of the irradiation, the more the ablation

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

pronounced. Thus a crown of positive topography is observed around the crater. This case cannot explain our study because at low temperature there is no crown observed but ablation is present.

- During irradiation, the material heats up, the temperature increases. The latter exceeds the melting point; the material may have had time to change to a liquid state. Indeed according to (Steen Mazumder) the time required for fusion can be very short (10^{-6} - 10^{-9} s). The material is in the liquid state under the beam. By pressure forces this molten material is pushed to the sides until it comes out from the crater where it cools and settles on the surface of the material which is at a colder temperature, thus explaining the crowns of crystallizations with positive topography (Vora et al. ; Yan et al.). Also during the irradiation, the temperature continues to increase in the center, thus exceeding the melting temperature, until it exceeds the ablation temperature. The material is therefore also ablated at the center of the irradiation, forming a crater. At the end of the irradiation, the material in the liquid state outside the crater cools down rapidly and forms crystals. Here it would occur a liquid-solid crystallization. In addition, it is possible that during the treatment the liquid material brought to the surface is overheated thus causing the expulsion of molten material which according to (Karimzadeh, Anvari, and Mansour) is a dominant process in the laser ablation of silicon induced by ns laser treatment. Indeed, in our case, this can explain the bubbles observed in AFM (Fig.6b). However, we could not explain the presence of a rutile ring further than the one of the anatase one as observed in Raman).

- From the start of the pulse, a plasma forms immediately (at an instant $t < 5$ ns) (Chang et al.). At the end of this irradiation, the plasma plume cools down, which can cause a re-deposition of material around the crater in the form of crystals of anatase and rutile, thus forming crowns of positive topography around the crater. In the limit of crater, there is a solid-solid crystallization. This last suggestion could explain the presence of rutile less close to the center than an anatase zone. Redeposition would explain the presence of an inhomogeneous crown.

We therefore explain the phenomenon of ablation observed in our study as being the following: the material heats up, it passes to the liquid state then and is ablated. During this process, a plasma is created which shields the incident energy. Phase changes as well as this plume reduce the nominal energy by a significant factor account for by partial absorption. The final radius of the impact is therefore smaller than the one predicted without energy loss. The plasma formed cools down as it exits the beam and condenses on the surface producing a crown of positive topography around the crater.

Lastly, nonlinear effect can be considered with lasers that may contribute to change the ablation radius. As a matter of fact, the Gaussian shape of the incident beam is reduced by non-linear effect but it is not what we observe. With the intensity used in the present work (0.7 - $19,8 \cdot 10^8$ W.cm⁻²) the energy deposited linearly is much larger than the one non linearly: the linear coefficient is $4,7 \cdot 10^4$ cm⁻¹ and the non-linear one is $\alpha^2 \cdot I$, α^2

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

is $2-5 \cdot 10^{-11} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$ (Stenzel et al.) and the incident intensity is at most $19,8 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Conclusion

We observed in optical microscopy the different modifications/transformations of a 100nm thin layer of TiO₂ after an ns UV laser treatment according the pulse energy. We measured the profiles of the different craters at the PSI and studied the roughness of two impacts at the SEM. A chemical study SEM EDS made it possible to highlight the chemical composition of the material in the crater, which allowed us to confirm the phenomenon of ablation. To better understand the different areas observed under the optical microscope, we did a structural study under the Raman microscope for each crater. This analysis revealed the crystallization of TiO₂ into anatase and rutile. A direct measurement of this crystallization at EBSD was assigned to verify this.

The experimental study above was rationalized with the help of T calculation. Using the measurement of ablation radius, we have been able to estimate the ablation temperature T_{ab} , the energy lost in the process, the condition of anatase and rutile crystallization. Finally, we end with a methodology for studying the laser induced transformation that can be further developed for laser treatment optimization

4.2.2.3 Conclusion

Cette étude nous a permis de développer une méthodologie pour déterminer la température seuil d'ablation sans la mesurer.

Nous avons pu mettre en évidence des modifications et transformations de la couche mince de TiO₂. Nous avons pu observer la présence de cristallisation du TiO₂ sous forme d'anneau (forme de l'impact), délimitant le cratère, en deux phases : rutile et anatase. Leur localisation spatiale est tout à fait en accord avec les températures atteintes (le rutile plus proche du centre que l'anatase car à cet endroit la température atteinte est plus élevée plus longtemps). Nous avons pu déterminer la température seuil d'ablation à partir de nos calculs numériques, qui se trouvent être proches de celle de fusion.

Nous avons aussi pu estimer la perte d'énergie induite par les processus de changement de phase et d'ablation. Si on étudie les pertes par changement de phase, en prenant le cas de 98μJ par exemple, on a ablaté un cratère d'un volume de l'ordre de 690 μm³. A partir de l'enthalpie de fusion $\Delta H_{s-l(TiO_2)} = 2,3 \text{ kJ/cm}^{-3}$, on obtient une perte d'énergie pour un tel volume de l'ordre de 2%. Si on refait le même calcul pour le changement de phase solide-gaz avec l'enthalpie $\Delta H_{s-g} = 26 \text{ kJ/cm}^{-3}$, on obtient une énergie

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

consommé de l'ordre de 20%. La perte d'énergie représenté par le facteur de perte α provient donc majoritairement du phénomène d'ablation avec la formation d'un plasma.

Ainsi cela nous a permis de réadapter nos simulations numériques en prenant en compte la bonne énergie absorbée par le matériau.

4.2.3 Compréhension du phénomène d'ablation

Plus l'énergie déposée est importante, plus l'énergie perdue dans les processus de changement de phase (cristallisation, vaporisation), d'ablation (avec présence ou non de plume de plasma), et de réflexion, est importante quel que soit le coefficient d'absorption de la couche.

Le phénomène d'ablation provoque la création d'une plume de plasma dans le chemin optique du laser. En effet, des papiers tels que (Axente et al.) montrent la présence d'une plume à partir d'une fluence de $1\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour de la silice. Pour des couches plus absorbantes il y a donc nécessairement l'apparition d'une plume. En effet, le coefficient d'absorption et de réflexion étant plus important, les électrons permettant d'ioniser la vapeur sont plus importants.

Cette plume absorbe une partie de l'énergie du laser incident. Dans le cas d'une couche absorbante, la composition du plasma ou sa quantité provoque une plus grande absorption du laser incident (jusqu'à 70% plus) que dans le cas d'une couche peu absorbante (c'est ce que nous avons pu voir avec des coefficients d'absorption α différent de plus de 90%). L'énergie reçue par le matériau est donc plus importante dans le cas d'une couche peu absorbante pour une même énergie incidente, du fait d'un effet « écran » du plasma moins important. En effet, la figure 1 du papier de (Axente et al.) présente le plasma comme étant constitué de deux parties, dont une est plus dense que l'autre, dans le cas de l'ablation d'un échantillon de cuivre et de silice. Dans le cas de la silice, la partie du plasma dense disparaît au cours du temps plus tôt que celle obtenu dans le cas du cuivre. On peut donc supposer que dans le cas de couche absorbante le plasma est plus dense que dans les couches très peu absorbantes et ainsi expliqueraient les différences de perte d'énergie par le phénomène d'ablation dans les deux cas.

Cas de SiO₂ : Aucune topographie positive n'a été observée. Le mécanisme d'ablation serait majoritairement, voire totalement, un mécanisme d'évaporation simple par chauffage. Les pertes d'énergie provenant du changement de phase sont faibles (quelques pourcent).

De plus, la plume observée ne formant pas de re-dépôt, il est possible que ce plasma ait une faible densité.

Le **cas de TiO₂** est discuté dans l'article (section 1.1 de ce chapitre).

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Différentes explications sont possibles lors d'une ablation par laser, notamment dans le cas d'une couche très absorbante. Certaines sont décrites dans le chapitre 1. Nous reprenons ici les quelques explications qui peuvent correspondre à ce qui a été observé.

Lors de l'irradiation, la température au centre du faisceau augmente jusqu'à dépasser la température de fusion. La matière au centre est ablatée par vaporisation. Cette vapeur va être ionisée lors de l'irradiation pour former une plume de plasma propre au matériau. Ce plasma se forme dans le faisceau laser et se répand aussi à la périphérie. Ainsi à la sortie du faisceau, le plasma se refroidit et la matière sous forme de vapeur se cristallise et forme des re-dépôts autour du cratère.

A la périphérie du cratère ablaté, la matière est fondue et les premières phases gazeuses apparaissent, formant ainsi des bulles dans la matière. Une partie de cette matière à l'état liquide est éjectée et en se refroidissant forme aussi des re-dépôts cristallisés partout dans l'échantillon. A la fin de l'irradiation, la matière fondue se refroidit, formant ainsi des anneaux de cristallisation de la forme du cratère.

On remarque aussi qu'avec une couche absorbante, les températures vont être plus élevées au sein de l'échantillon et donc même dans le substrat. Ainsi on arrive à ablater le substrat de verre (qui n'absorbe pas dans l'UV, voir le spectre d'absorption décrit dans le chapitre 3) lorsqu'il est revêtu d'une couche absorbante. Dans le cas d'une couche beaucoup moins absorbante (cas du SiO₂), l'ablation s'arrête au substrat de verre. Les températures atteintes à l'interface ne sont pas suffisamment élevées pour ablater le substrat de verre.

4.2.4 Adaptation du modèle numérique

Dans la section précédente, nous avons pu comparer nos simulations numériques à des mesures expérimentales. Nous avons pu adapter notre modèle numérique à partir de l'expérience. En effet, nos simulations numériques ne prenant pas en compte initialement les processus d'ablation, nous avons pu approximer l'énergie consommée par ces phénomènes par un facteur de perte α à partir des observations faites expérimentalement.

En revanche, on remarque que dans les articles de la littérature, la méthode qui permet de déterminer l'énergie seuil d'ablation et le rayon du faisceau ((Jandeleit et al.)) se fait à partir d'une énergie qui ne prend pas en compte la présence de plasma. Nous avons donc suivi leur démarche concernant la courbe du rayon du trou au carré en fonction de l'énergie, en prenant en compte cette fois-ci l'énergie incidente (sans coefficient de perte), et nous obtenons la figure suivante :

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

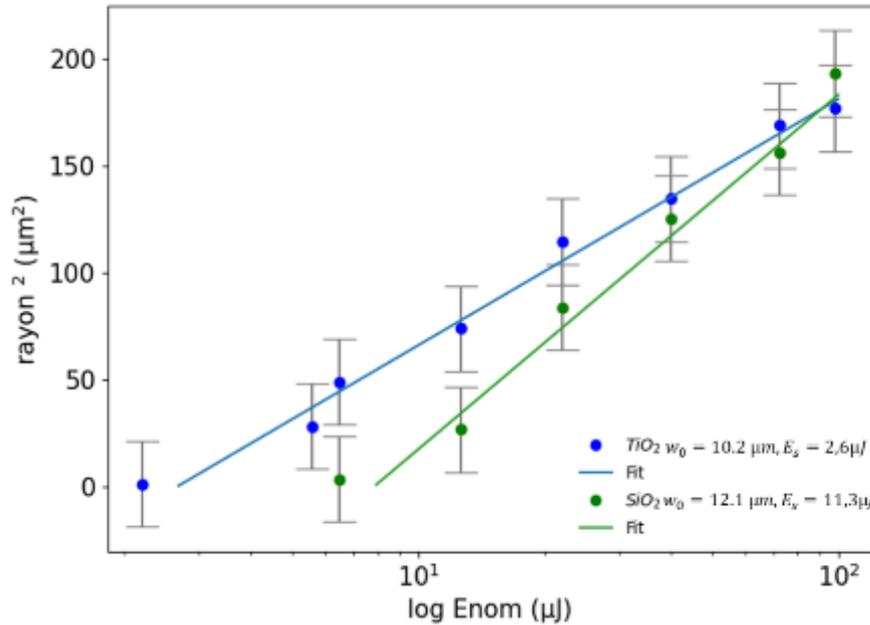


Figure 116 : rayon du trou au carré en fonction de l'énergie nominale dans le cas du TiO₂ et dans celui du SiO₂

On obtient aussi une droite en prenant en compte l'énergie nominale, mais avec un w₀ plus petit et ne correspondant pas à celui du constructeur.

Pour comprendre la linéarité de ces deux graphes (carré du rayon du trou en fonction de l'énergie incidente ou de l'énergie absorbée par le matériau), nous avons cherché quel était le facteur γ entre les deux droites obtenues qui s'écrit de la forme :

$$\gamma = \ln(E_{eff}) - \ln(E_{nom}) = f(E_{nom}) \quad (4-4)$$

D'après la littérature, on a vu que le carré du rayon du trou pouvait s'écrire :

$$r^2 = w^2 \ln E + a_w \quad (4-5)$$

Avec r le rayon du trou, E l'énergie, w un rayon de faisceau et a_w une constante.

On a donc deux valeurs pour w, une correspondante à E_{nom} et une correspondante à E_{eff} et à celle du constructeur, soit :

$$r^2 = w_{eff}^2 \ln E_{eff} + a_{eff} \quad (4-6)$$

$$r^2 = w_{nom}^2 \ln E_{nom} + a_{nom} \quad (4-7)$$

On en déduit :

$$\ln(E_{eff}) = \left(\frac{w_{nom}^2}{w_{eff}^2} \right) \ln(E_{nom}) + \frac{a_{eff} - a_n}{w_{eff}^2} \quad (4-8)$$

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Donc que :

$$\gamma = \frac{aw_0 - aw_{eff}}{w_{eff}^2} + \ln(E_{nom}) \left(\frac{w_{nom}^2}{w_{eff}^2} - 1 \right) \quad (4-9)$$

Ce facteur, qui est celui entre les deux pentes obtenu en utilisant l'énergie nominal et celle effective correspond donc aux pertes d'énergie et est sous forme $a + b\ln(E_n)$.

En traçant le facteur d'énergie reçue par le matériau en fonction du logarithme de l'énergie nominale , on obtient donc une relation linéaire, avec une pente qui vaut -0.6 et qui correspond à $\frac{w_{nom}^2}{w_{eff}^2} - 1$ (Figure 117).

Nous avons, par la suite, cherché à comprendre les différentes explications possibles induisant un rayon de faisceau, estimé expérimentalement, différent de celui fournit par le constructeur. Ainsi, ceci pourrait expliquer les valeurs obtenues sur la Figure 116 :

- Deux rayons du faisceau peuvent être défini : un correspondant au rayon du faisceau optique et correspondant donc à celui donné par le fournisseur, et un correspondant à une estimation par mesure de rayon d'ablation (en $z=0$). Dans la section 2.2 du chapitre 1, nous avons discuté d'un rayon du faisceau w pouvant tendre vers $\sqrt{(w_0^2 + 4D_{th}t)}$, si on prenait en compte la diffusion thermique (avec w_0 le rayon du faisceau optique). Nous avons supposé l'ablation comme étant un phénomène immédiat à l'échelle de notre traitement thermique. Il se produit donc instantanément lorsque $T > T_{ablation}$. La T qui doit être dans ces conditions correspond à la température maximale qui est atteinte à la fin de l'impulsion (voir chapitre 2). Le t correspond donc à la durée d'impulsion. En faisant le calcul pour TiO₂ et SiO₂, nous obtenons un w qui vaut w_0 avec une variation de 10^{-2} . Cette variation étant négligeable, nous ne pouvons pas expliquer un rayon du faisceau estimé expérimentalement différent d'un rayon du faisceau optique de quelques microns.
- Nous nous sommes interrogées sur un potentiel effet d'absorption non-linéaire qui pourrait être à l'origine de cette différence du rayon de faisceau. Pour cela, nous avons estimé la partie du coefficient d'absorption non linéaire du plasma, dans le cas du TiO₂, à partir de l'équation suivante décrite dans l'article de (Stenzel et al.) :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 I \quad (4-10)$$

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

Avec α le coefficient d'absorption totale (cm^{-1}), α_0 le coefficient d'absorption de la partie linéaire, α_1 celui de la partie non linéaire (cm/W) et I l'intensité du faisceau (W).

En faisant ce calcul, même pour l'énergie d'impulsion la plus élevée, on obtient un terme d'absorption non linéaire de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} ce qui est négligeable par rapport au coefficient d'absorption linéaire.

Cette possibilité est donc exclue, et ne peut toujours pas expliquer un rayon de faisceau estimé à $10.2 \mu\text{m}$ (pour le TiO₂).

Finalement, la différence des w_0 estimée par les rayons d'ablation différent car dans un cas nous avons pris en compte la présence d'un plasma (cas réel) et dans l'autre non. Lorsque l'on chauffe le matériau, le rayon d'ablation augmente avec le temps. Partout où $T > T_{\text{ab}}$ pour $t < \tau$, l'ablation se produit et la plume se forme. L'absorption dans le plasma se développe, les températures du matériau augmentent moins fortement. La croissance du rayon d'ablation est interrompue. Ainsi le rayon d'ablation que l'on mesure est moins important qu'un rayon d'ablation nominal sans prendre en compte le plasma. Le rayon du faisceau, estimé à partir des rayons d'ablation induit par des énergies nominales, est donc inférieur au rayon du faisceau réel optique.

De plus, avec un w_0 de $15 \mu\text{m}$, nous avons obtenu une température seuil d'ablation de 2600 K , qui correspond bien à la littérature. ($T_{\text{fusion}} < T_{\text{ablation}} < T_{\text{ébullition}}$). Pour un w_0 de $10 \mu\text{m}$, nous obtenons une température seuil de l'ordre de 7000 K . Cette température est bien trop élevée pour être la température seuil d'ablation.

On en déduit donc que la valeur du w_0 de $15 \mu\text{m}$, annoncé par le constructeur, a été estimée expérimentalement.

Cette discussion nous permet donc d'aller plus loin en disant que le facteur de perte d'énergie par le phénomène d'ablation s'écrit de la forme (Figure 117) :

$$\gamma_D = A * E_{nom}^b \quad (4-11)$$

Où A et b sont deux constantes qui pourraient être déterminées expérimentalement pour chaque matériau et qui pourraient faire l'objet d'une étude ultérieure ($\gamma_D = \exp(1 - \alpha)$ avec α le facteur de perte défini au début de cette section).

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

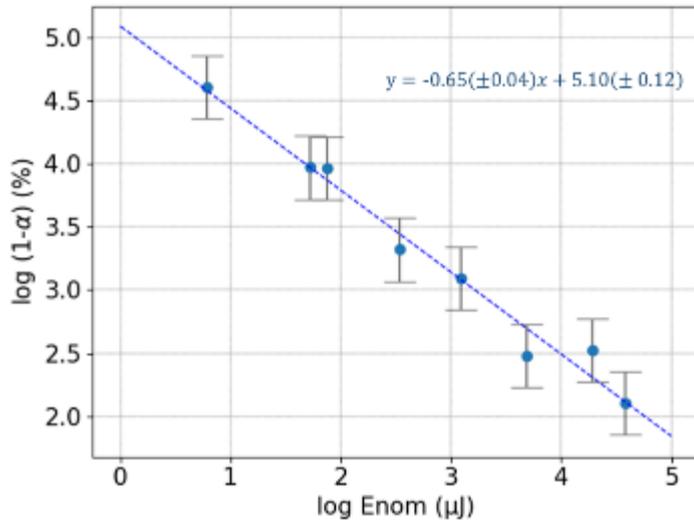


Figure 117 : Proportion d'énergie reçue en fonction de l'énergie nominale (TiO₂)

Ceci est en accord avec l'article de (Sankaranarayanan, Hermann Emminger, and Kar ; Gusarov and Smurov) qui étudie la variation de la forme du plasma avec la température, l'intensité seuil d'apparition du plasma et enfin la variation du coefficient d'énergie reçue par le matériau. La tendance de la Figure 117 est cohérente avec la littérature (Boulos, Fauchais, and Pfender) qui nous dit que la plume de plasma peut être assimilée à un milieu absorbant de géométrie cylindrique. Ainsi la plus grande perte d'énergie induite par l'absorption de la couche s'écrirait comme une loi de Beer-Lambert avec un coefficient d'absorption du plasma.

Ce coefficient de perte pourrait être introduit dans notre modèle numérique pour calculer les distributions de températures d'un système différent.

4.2.5 Prédiction de la T_f à partir de notre modèle ajusté

A partir de notre modèle et de l'équation de T_f décrite dans la section 2.2 du chapitre 2, nous avons simulé les modifications de température fictive dans le substrat. Un des objectifs initiaux de cette thèse était de valider les T_f calculées en les confrontant à des cartographies de T_f mesurées expérimentalement. Cependant, la partie expérimentale de cette étude, détaillée dans la section 1 de ce chapitre, n'a pas abouti. On peut néanmoins utiliser ce calcul pour déterminer l'extension spatiale du changement de T_f . Pour cette estimation, nous avons calculé les temps de relaxations thermiques en fonction de la température à partir de la viscosité (voir chapitre 3).

De plus, pour pouvoir calculer la T_f , il est nécessaire de connaître les conditions initiales du matériau. Nous avons souhaité étudier ce paramètre dans le substrat de verre de composition simplifiée C0, dont on connaît les différents paramètres nécessaires pour calculer la T_f (viscosité, module de cisaillement, T_f initiale). D'après l'élaboration de ce verre (voir chapitre 3), la T_f initiale est homogène sur l'ensemble de l'échantillon et vaut

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

773K. La Figure 118 représente les cartographies de T_f à la fin de l'irradiation pour les deux échantillons étudiés à des énergies de 42 μ J pour SiO₂ et 10 μ J pour TiO₂ (énergies choisies pour être dans des volumes comparables). Ces calculs ont été fait en supposant que le trou d'ablation n'avait pas d'effet. De ce fait, dans le cas de la couche de 1 μ m de SiO₂ sol-gel, on voit que le volume transformé est de l'ordre de l'épaisseur de la couche et ne dépasse pas le rayon de la taille du faisceau. Nous avons vu (en section 2.2 de ce chapitre) que cette zone était ablatée à cette énergie. Dans le cas d'une couche de TiO₂, par contre, au-dessus de 10 μ J, la couche de TiO₂ et son substrat seront modifiés au-delà du faisceau. Le volume modifié est plus important que la zone ablatée observée. Il sera donc plus aisé de voir une variation d'indice (qui sera probablement de quelques 10^{-3} à quelques 10^{-2} rd) dans ce second cas, mais seulement pour les énergies les plus élevées, en supposant que le trou ne perturbe pas ou très peu la variation de la T globale. En revanche, le rayon limite du volume de transformation de T_f est cependant très proche du rayon de cristallisation (Tableau 3 de l'article, section 2.2.2).

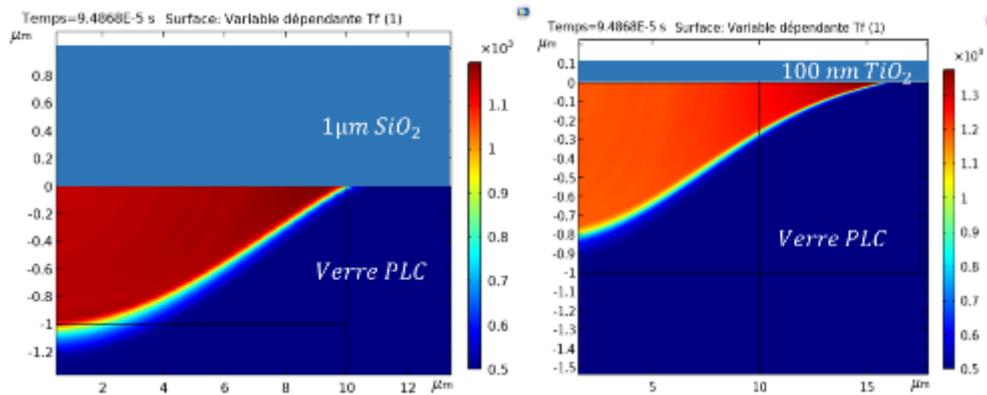


Figure 118 : Cartographie de température fictive du substrat de verre recouvert d'une couche de a. SiO₂ et b. TiO₂ après irradiation laser UV d'énergie d'impulsion effective 42,1 μ J et 9,8 μ J respectivement.

Ces conclusions semblent bien être confirmées par les mesures de QPM, qui ne laisse apparaître qu'une variation négative de variation d'indice seulement au niveau des anneaux de cristallisation du TiO₂ (Figure 119). Il est cependant possible, qu'une variation de l'indice existe autour de ces impacts mais serait trop faible pour être visible dans cette mesure.

Chapitre IV : Modifications/ transformations que subit le système d'une couche mince de SiO₂ ou TiO₂ sur un substrat de verre lors d'impact laser UV ns

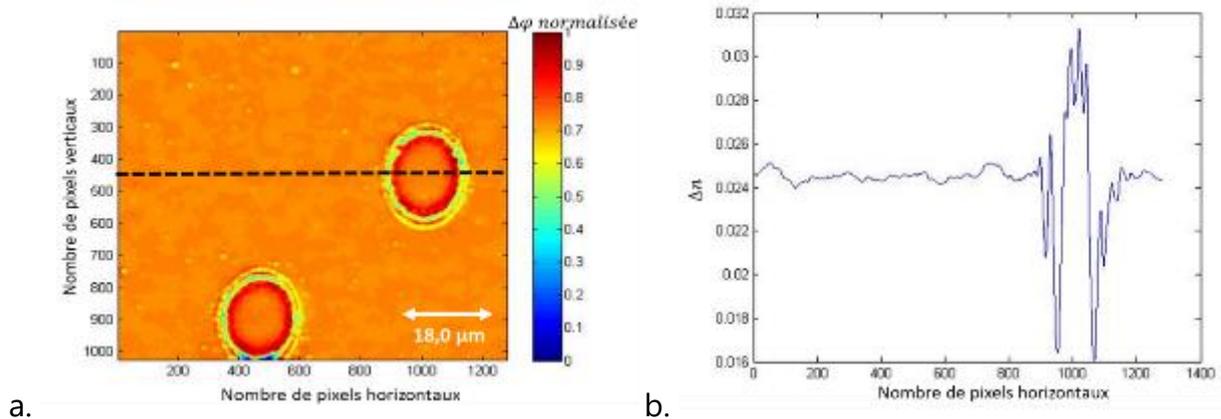


Figure 119 : a. Photo du microscope optique représentant le décalage de phase par mesure QPM, b. Mesure du changement d'indice sur la ligne pointillée de la figure a.

4.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des impacts induit par laser sur une couche mince de SiO₂ et de TiO₂ par diverses techniques expérimentales. Deux phénomènes ont été observés : cristallisation (dans le cas du TiO₂) et ablation (dans les 2 couches).

Nous avons pu mettre en évidence de la cristallisation en rutile et en anatase du TiO₂ sous forme d'anneaux. Nous avons pu également mesurer les différents rayons seuil où se produisent les phénomènes de cristallisation et d'ablation par mesure de profil au PSI ainsi que par mesure de cartographie Raman avec le traitement de décomposition de spectre par NMF. A partir de ces données expérimentales, nous avons pu adapter notre modèle numérique pour rationaliser nos observations. Nous avons pu estimer les pertes d'énergie du processus d'ablation, dans lequel nous avons inclut les pertes induites par les transitions de phase et la formation d'un plasma (avec son absorption et les autres pertes de type rayonnement du plasma etc..). La tendance de cette estimation est en accord avec la littérature. A la fin de ce chapitre, nous avons pu réadapter notre modèle thermique pour l'étendre au phénomènes d'ablation en prenant en compte une fonction de perte d'énergie. De plus, à partir de notre modèle ré-ajusté, nous avons pu prédire les modifications de T_f pour les deux systèmes étudiés SiO₂ et TiO₂, sous réserve des hypothèses de notre outil.

Ce travail de thèse avait pour objectifs d'étudier les modifications d'une couche mince sur un substrat quand on l'irradie avec une impulsion UV ns mais aussi d'étudier la possibilité de développer un outil numérique de prédiction des conditions d'apparition de ces modifications. Pour répondre à cette problématique, nous avons voulu confronter les modifications et les transformations observables expérimentalement, sur deux systèmes choisis avec la distribution de température calculée à partir d'un modèle thermique. Ce dernier est basé sur l'hypothèse que les transformations sont déterminées uniquement par le traitement thermique produit par l'absorption de l'énergie de l'impulsion laser et la propagation de la chaleur qui s'en suit. Les deux systèmes étudiés présentent une couche mince déposée sur le substrat de verre industriel (faiblement absorbant en UV ($\alpha = 28 \text{ cm}^{-1}$)). La nature de la couche mince a été choisie à partir de son absorption à la longueur d'onde du laser utilisé pour étudier deux cas selon leur absorption : une couche de TiO_2 ($\alpha = 47790 \text{ cm}^{-1}$) et une couche de SiO_2 ($\alpha = 698 \text{ cm}^{-1}$),

Résultats :

Nous avons mis en place à l'aide du logiciel COMSOL un modèle numérique 2D axisymétrique. Cet outil nous a permis de calculer par éléments finis, la distribution de température à la fois dans l'espace et dans le temps dans un système d'une couche mince sur un substrat subissant un traitement thermique par un laser UV pulsé ns. A partir de l'équipement et de la géométrie du système utilisé, le modèle de deux sources de chaleur dans le volume de la couche et le substrat a été déterminé (en prenant en compte les pertes par rayonnement et réflexion). En premier lieu, pour optimiser le temps d'étude et évaluer les paramètres pertinents, des hypothèses simplificatrices ont été faites telles que la non prise en compte des interférences dans la couche. Cette hypothèse est valable pour la couche de SiO_2 où la différence d'indice entre le substrat et le verre est faible (2%). Par la suite, il serait possible d'introduire dans le modèle les interférences, sans trop de complexité, ultérieurement.

Le choix du maillage hétérogène a été dicté par la résolution spatiale suffisante dans la couche et dans le substrat. Le pas de temps a été défini à partir d'une étude de convergence de la température fictive. En adaptant ce modèle à des systèmes étudiés dans la littérature, et en confrontant les calculs de température que nous obtenons avec ceux étudiés analytiquement, numériquement et expérimentalement, notre modèle thermique a pu être validé en première approche.

Pour les deux systèmes étudiés numériquement (les couches TiO_2 et SiO_2 (dont on note

Conclusion & perspectives

que la densité de 1.4 est inférieure à la silice pure de 2.2, elle est donc bien plus fragile et légère)) nous avons identifié et suivi les différentes transformations de matières : la densification d'une phase amorphe, la cristallisation et l'évaporation/ablation.

Initialement, il était prévu de consolider la validation de notre outil en comparant une étude expérimentale par la spectroscopie Raman de modification de température fictive (densification) de la substrat du verre avec la prédiction de ce paramètre à partir de notre modèle. En revanche, cette étude a été bloquée par l'impossibilité d'avoir une estimation suffisamment précise de la courbe de calibration du verre industriel.

Expérimentalement, et parallèlement à cela, la cristallisation et l'ablation dans les couches de TiO_2 et SiO_2 ont été observées après l'irradiation par une impulsion de laser UV ns puis caractérisées par diverses techniques. Ainsi, la topographie d'une couche mince de TiO_2 a été mesurée par interféromètre à décalage de phase après irradiation, montrant des cratères d'ablation entourés d'une couronne de topographie positive. Des observations au microscope à balayage électronique et les cratérisations par la spectroscopie Raman ont mis en évidence la cristallisation du TiO_2 en rutile ainsi qu'en anatase au tour de la zone d'ablation. Le couplage des mesures spectroscopiques Raman résolus spatialement (mode cartographie) avec le traitement innovant de décomposition des spectres Raman par NMF (Non-Negative Matrix Factorization) a permis de localiser ces modifications. Cette méthode d'analyse de spectre Raman a été vérifiée et validée par une mesure MEB avec une analyse EBSD. Chaque cristallisation apparaît sous forme d'anneau, (avec un rayon de l'anneau de rutile plus petit que celui d'anatase. Dans la littérature il est connu que le rutile se forme et est stable à plus haute température que l'anatase. C'est bien ce qui a été observé.

Des bulles ont été aussi observées dans la couronne de l'impact au niveau de ces anneaux de cristallisation, traduisant une température vue par le matériau supérieure à la température de fusion et impliquant une température d'ablation de notre couche nécessairement supérieure à la température de fusion. Toutes ces observations sont en accord avec la prédiction de température par notre modèle.

Notre modèle thermique nous a finalement permis de rationaliser nos observations. Ainsi, nous avons pu expliquer et comprendre nos résultats expérimentaux. Lors de l'irradiation, nous avons pu mettre en évidence un confinement thermique, dans des couches minces en fonction de leur diffusivité thermique, en étudiant les mouvements de la chaleur grâce à l'examen des gradients de température.

Pour répondre à la problématique initiale, nous avons pu établir un modèle numérique applicable et fiable pour simuler des traitements thermiques. Il devait prédire la distribution de température spatio-temporel, lorsque l'énergie incidente est absorbée dans un matériau de faible épaisseur déposé sur un substrat et quand les pertes d'énergie autres que thermiques sont négligeables. Il est donc possible, à partir de ce modèle, de prédire où les transformations douces (densifications, température fictive)

Conclusion & perspectives

peuvent apparaître à partir de leurs températures seuils et de leurs cinétiques si les paramètres physico-chimiques sont connus en fonction de la température.

Pour aller plus loin, on étend l'applicabilité de notre modèle aux pertes ou la contribution non-prise en compte de l'énergie sont faibles par rapport à l'énergie absorbée comme dans le cas de cristallisation du matériau de type solide-solide ou solide-liquide par le rapport aux énergies d'impulsion laser utilisées dans cette étude. L'énergie endothermique consommée par le changement de phase qui n'est pas pris dans le modèle est toujours négligeable par rapport à l'énergie incidente (quelques pourcents (voir section 2.4 du chapitre 4)). Notre modèle thermique demeure donc encore applicable pour ce type de transformation si on connaît le domaine de cristallisation (soit la cinétique dans le diagramme temps-température-transformation) avec une erreur sur la température de l'ordre de 6 %.

Pour aller encore plus loin, on étudie l'applicabilité de notre modèle en présence de vaporisation, en ignorant le changement de géométrie due à l'enlèvement de la matière durant l'ablation. La contribution de l'énergie d'évaporation dans la perte d'énergie totale varie selon l'énergie incidente (de quelques pourcents à une vingtaine de pourcents pour notre système (voir section 2.4 du chapitre 4)). Elle peut donc ne pas être négligeable avec une erreur sur la température de l'ordre de 25%. Nous atteignons donc la limite de l'applicabilité de notre modèle thermique. Il nous a tout de même permis de déterminer la dernière température vue par le matériau avant qu'il y ait ablation, qui correspond à la température seuil d'ablation. Afin de vérifier ces considérations numériques, cette température a été comparée à celle proposée dans la littérature. Elle est calculée thermodynamiquement. Nous avons obtenu une bonne concordance des valeurs avec une température d'ablation plausible située entre la température de fusion et celle d'évaporation.

Pour aussi aller encore plus loin, on étend l'applicabilité de notre modèle thermique au cas de l'ablation, à la limite des cratères, en pratiquant une démarche empirique. L'énergie incidente qui est une donnée d'entrée du modèle, est corrigée par un facteur de perte d'énergie (due aux changements de phase, et à la formation d'un plasma). Nous avons donc poussé cet outil de modélisation au-delà de son applicabilité.

Cependant, nous n'avons pas pris en compte l'effet de la surface non plane ainsi que l'épaisseur de couche qui diminue avec l'ablation jusqu'à disparition. Une étude complémentaire pourrait être envisageable en introduisant dans notre modèle une géométrie faisant varier l'épaisseur de couche. Cette géométrie permettrait ainsi d'étudier l'erreur sur la température si on ne prend pas en compte la géométrie. De plus, il serait intéressant d'implémenter les propriétés physico-chimiques du matériau qui dépendent de la température, dans ce modèle, pour avoir un modèle encore plus

Conclusion & perspectives

proche de la réalité et permettant d'étudier l'importance de la dépendance en température de chaque propriété dans les traitements thermiques.

En conclusion, usant de notre modèle thermique, nous avons prouvé qu'une cristallisation rapide par un traitement thermique par laser UV induit par une seule impulsion à l'échelle de quelques dizaines de nanosecondes peut exister. De plus, nous avons montré que le temps d'incubation minimal est d'une quinzaine de nanosecondes avec une température seuil de 1000K, ce qui est en particulier rapide et seulement accessible par laser. Nous avons également pu confirmer que le domaine de température de cristallisation du rutile se situe au-dessus du domaine de température de cristallisation de l'anatase.

De plus, et au-delà de la question initiale, nous avons pu établir une méthodologie qui permet de déterminer la température d'ablation. Cette méthode nous donne également à estimer les pertes d'énergie lors de l'ablation conduisant à pouvoir prédire les transformations ayant lieu dans un cratère. Cette approche nous a permis de déterminer une température seuil d'ablation entre la température seuil de fusion et celle d'évaporation.

Pour vérifier et valider notre méthodologie, il serait intéressant de l'appliquer à d'autres systèmes avec des matériaux ayant des paramètres physico-chimique différents, des épaisseurs différentes, ou des lasers à d'autres longueurs d'ondes.

Ainsi ce modèle pourrait être utilisé à des fins diverses et variées comme par exemple celle de trouver les bonnes conditions de traitement thermique pour pouvoir cristalliser sans ablater.

6 ANNEXES : ARTICLE

Single pulsed nanosecond UV laser induced modifications of sputtered TiO₂ thin film on glass

Driffa Guerfa^{1,2}, Iryna Gozhyk¹, Matteo Balestrieri¹, Ekaterina Bourov¹, Dejan Skrelic¹, Romain Haeffele¹, Bertrand Poumellec²

¹ Surface du Verre et Interfaces, UMR 125 CNRS/Saint-Gobain Recherche, 39 quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers Cedex, France

² Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, ICMMO/SP2M/MAP, 91405 Orsay Cedex, France

Correspondant mail : Ekaterina.Burov@saint-gobain.fr

Abstract

In this study, we characterize the structural and morphological modifications in TiO₂ thin film induced by single nanosecond UV laser pulse. By comparing experiments and thermal distribution simulation, we set up a method to estimate the ablation temperature of a thin layer of TiO₂. From this value, we were able to evaluate the percentage of incident energy lost in the plasma plume or by evaporation or reflected during the ablation of the layer of TiO₂ by UV ns laser treatment. From that, we got an access to the temperature distribution in space from the energy absorbed by the material. On the other hand, crystallization rings were observed, thermal simulation was then useful for calculating the treatment curve, tangent to the crystallization domain pointing out a fast crystallization, with a single ns laser pulse within a few tens of ns. The present methodology opens the possibility to better control the ns laser induced transformations at the surface of coated glasses.

Keyword: thermal effect, ns UV laser, temperature distribution simulation

I. Introduction

Currently, the functionalized glass industry is booming, driven by the growth of worldwide markets such as glazing, windshields (Muller-Braun et al.), and computer screens (Mansur et al.). TiO₂ is a very interesting material for functionalized glasses.

Indeed, TiO₂ has two very interesting physical properties: a photo-induced hydrophilic property (appearance of this property by absorption of UV light) (Zhang, Dillert, and Vormoor Bahnemann) and a photo-catalytic effect allowing the decomposition and / or the detachment of organic pollutants. In the glazing market, these properties are being used in particular for self-cleaning applications.(Garlisi et al.). On the other hand, there is interest to use laser annealing to modify locally the TiO₂ films and create new properties.

In recent years, heat treatment of industrial products is moving to laser technology. In fact, this annealing method is faster, more precise (local heat treatment), and more flexible. The strong reduction of laser cost makes it economically viable for industrial applications. The transformations in a bulk glass induced by a laser treatment have been widely studied in the case of continuous CO₂ lasers (Vignes et al.), pulsed nanosecond lasers @355, 532 and 1064nm (McDonnell et al.), femtosecond lasers (Sakakura et al. ; Shimizu, Sakakura, Ohnishi, and Yasuhiko Shimotsuma, Takayuki, Kiyotaka, Kazuyuki ; McDonnell et al.) respectively @800, 800 and 355,532, 1064nm, but also for bursts lasers (Zimmermann, Richter, Doring, et al.) @1030nm.

Different UV lasers are used in industry to modify the physicochemical parameters, for example to create Bragg gratings (Wochnowski ; Lu, Mihailov, and Grobnic), but also to modify the physico-chemical properties of thin layers such as the crystallization of amorphous silica layer in photovoltaic applications (Kim et al.), or HfO₂ in electrical industry applications (Tabata). In our case, we study the modifications of thin layers of TiO₂ induced by UV laser ns. In the literature, there are papers on the different interesting properties of TiO₂, (a photo-induced hydrophilic property (Zhang, Dillert, and Vormoor Bahnemann) and a photo-catalytic property allowing the decomposition and / or the detachment of organic pollutants such as dust or stains). In the glazing market, these properties are be used in particular for self-cleaning applications (Garlisi et al.). That TiO₂ can have interest in the glass industry e.g. (Miao) and some direction of study towards property improvement by multi-pulse laser treatment (Kim et al.) open a way to the new performers.

In our research, we coupled experimental and numerical studies to get a rational on the modifications induced by a single nanosecond UV pulse (crystallization and ablation) on a system of a thin layer of 100 nm of TiO₂ deposited on an industrial glass substrate.

We thus began by studying the morphology of the modifications produced according to pulse energy. Then, we further characterized each impact zone with more sophisticated experimental techniques in order to detect and understand the different modifications induced in the materials. Finally, we discuss the various possibilities for the transformation mechanisms and their energy range of occurrence.

II. Materials and experimental methods

II.1 Sample preparation

An industrial 30 cm x 30 cm soda lime glass substrate (SiO₂ 73.4 %wt, Na₂O 13.4 %wt, CaO 9.8 %wt, MgO 2.6 %wt Al₂O₃ 0.6 %wt and K₂O 0.2%wt) was covered with 100nm thin film of TiO₂ by magnetron sputtering using a Lina350 in-line sputtering system with a sub-stoichiometric TiO_x target (500 x 125 x 6 mm degassed consisting of 3 segments: 166.45 x 125 x 6mm bonded on Cu backing plate approximately 528 x 153 x 8mm with purity 99.9% (No. ZSPE 4500084164) and 2 sccm oxygen flow and 20 sccm argon flow. The thin layers of TiO₂ are deposited by dynamic sputtering, with the substrate moving under the target and at room temperature. The deposited TiO₂ is amorphous (controlled by Raman spectroscopy see Fig.7) with an index of refraction $n=2.9$ @355nm.

II.2 Laser treatment

A Q-switch TruMark® 6330 nanosecond UV laser was used to treat the amorphous TiO₂ films. It's of Nd: YVO₄ triple frequency type (355 nm, 0.4-20kW, 5-14 ns). Note that the particularity of the Q-switch laser is that the peak power and the pulse duration are not independent (Table 1). According to the manufacturer data, the size of the laser beam w_0 is 15 μm .

Table 1. Laser parameters (peak power and pulse width) provided by Trumpf. *The pulse energy is calculated as $P \cdot \tau$.

P(kW)	τ (ns)	E_{pulse} (μJ) *
14	7	98
8.5	8.5	72
4	10	40
2	11	22
1.05	12	12.6
0.5	13	6.5
0.4	14	5.6

0.2

11

2.2

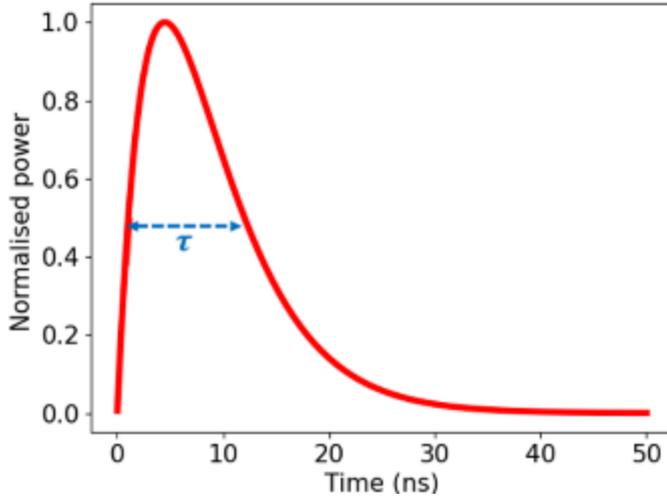


Fig.1 Illustration of our model pulse based on equation (1) with $\tau = 11$ ns.

The Q-switch pulses are characterized by a very abrupt power increase and much slower decay. To study the numerical temperature field, it is necessary to model the pulse shape of the laser pulse. An equation representing approximately the pulse shape of the UV laser used was determined by Nakajima et al. (Nakajima, Shinoda, and Tsuchiya) and is described in equation (1) :

$$I_2(t) = \left(\frac{t}{t_0}\right)^\gamma e^{\gamma\left(1-\frac{t}{t_0}\right)} \quad (1)$$

With γ a coefficient modifying the shape of the pulse (in particular the steep slope) and t_0 the time at the maximum of intensity. In the absence of precise measurements of the laser pulse and based on the description of the laser manual, we simplify this formula by taking $\gamma = 1$. In this case, it can be shown that t_0 is related to the pulse duration τ (given by the FWHM) by a proportionality factor $\beta \cong 2.45$:

$$I_t(t) = \left(\frac{t}{\tau}\right) e^{\left(1-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (2)$$

We assumed that our beam, focused on the sample, is Gaussian in shape around the propagation axis and that the laser radius at the point of minimum spot size (waist). This value $w_0 = 15 \mu\text{m}$, defined as the radius at which the intensity is decreased to $I_{r=0}/e^2$ is given by the manufacturer. We also assumed that the laser beam was not divergent

in the zone of interest for thermal treatment (few micrometers in depth). This hypothesis was verified by studying the z_R Rayleigh length : $z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} = 2 \text{ mm}$ (distance along the beam axis from the waist point at which the radius of the beam changes significantly).

We could suppose hereafter that the radius of the beam $w(z)$ does not depend on z and equals w_0 .

To have some statistics and make sure that the laser reaches a stable regime, for each energy we made about 1000 impacts arranged in a square matrix (fig.2a). The spacing between impacts was chosen so that the heating from one impact has no effect on the next impact (65 μm).

II.3 Impact characterizations

To precisely characterize the morphology and structural modification around and in the impact zone we combined the optical microscope observation with several advanced techniques Scanning electron microscopy (SEM), Phase shift Interferometry (PSI), Phase shift Interferometry (PSI), Atomic force microscopy (AFM) and Confocal Raman Spectroscopy.

Firstly, we used an Olympus BH2 optical microscope for the expectation and observation of craters with light reflection. In addition, an Optika binocular lens with a 40-fold zoom camera was also used to observe pattern uniformity on a larger scale and observed impact reproducibility.

Then, we have studied the morphology of the crater and the crystallization of TiO_2 by SEM measurements performed with a Zeiss Supra 55 VP microscope. The secondary electron image used to investigate the morphology is taken at 5 kV acceleration voltage. EBSD (electron back scattered diffraction) analysis was also carried out to investigate the orientation of the crystallized TiO_2 grains. For this measurement, a voltage of 20 kV and a current intensity of 5nA were used under nitrogen at a pressure of 30 Pa. As the sample was not conductive, it was necessary to add a flow of nitrogen to compensate for the accumulation of charges by creating ions which will annihilate the harmful effect. In addition, an EDXS analysis ((energy -dispersive X-ray spectroscopy) was necessary to study the chemical composition in a crater. A voltage of 10 kV and a current intensity of 10nA were used.

Phase shift interferometry is a powerful and fast technique for making topography measurements on surfaces by light reflection. Surface topography of craters imaging with the interferometry is very fast (in the order of a minute) compared to measurement with AFM (20-30 min). For this reason, we chose interferometry to have a good statistics of parameters like the crater width and depth in a reasonable amount of time. For each laser parameter about fifteen craters were measured.

Extended mode (polychromatic light for measuring steeper slopes) and objective 40 was used (better resolution). The in-plane resolution is 0.55 μm , while the depth resolution is 2.5nm. The slope limitation measurement is 10°.

In our case, the diopter created by the difference of index between the layer and the substrate may create additional reflections and phase change that may be a source of uncertainties in the measurement. AFM was performed on a single crater per laser parameter. Comparison with topography measurements is carried out for three craters and show acceptable agreement (an example is reported in Fig.2c).

High resolution surface morphology of selected craters was investigated by AFM using a BRUKER ICON dimension 3100 equipped with a TAP300Al-G tip in Silicon with aluminum back coating, the stiffness constant is 40N / m and the radius is less than 10nm. The tapping-mode is used and the processing software is Nanoscope and Gwyddion. To be able to study the 3D topography of an AFM image, it was necessary to be able to remove the signal errors due to the environment. The processing of these data was delicate, because it was necessary to be able to remove the noise while preserving the surface morphology. An example of a 2D topography is shown in fig.2b.

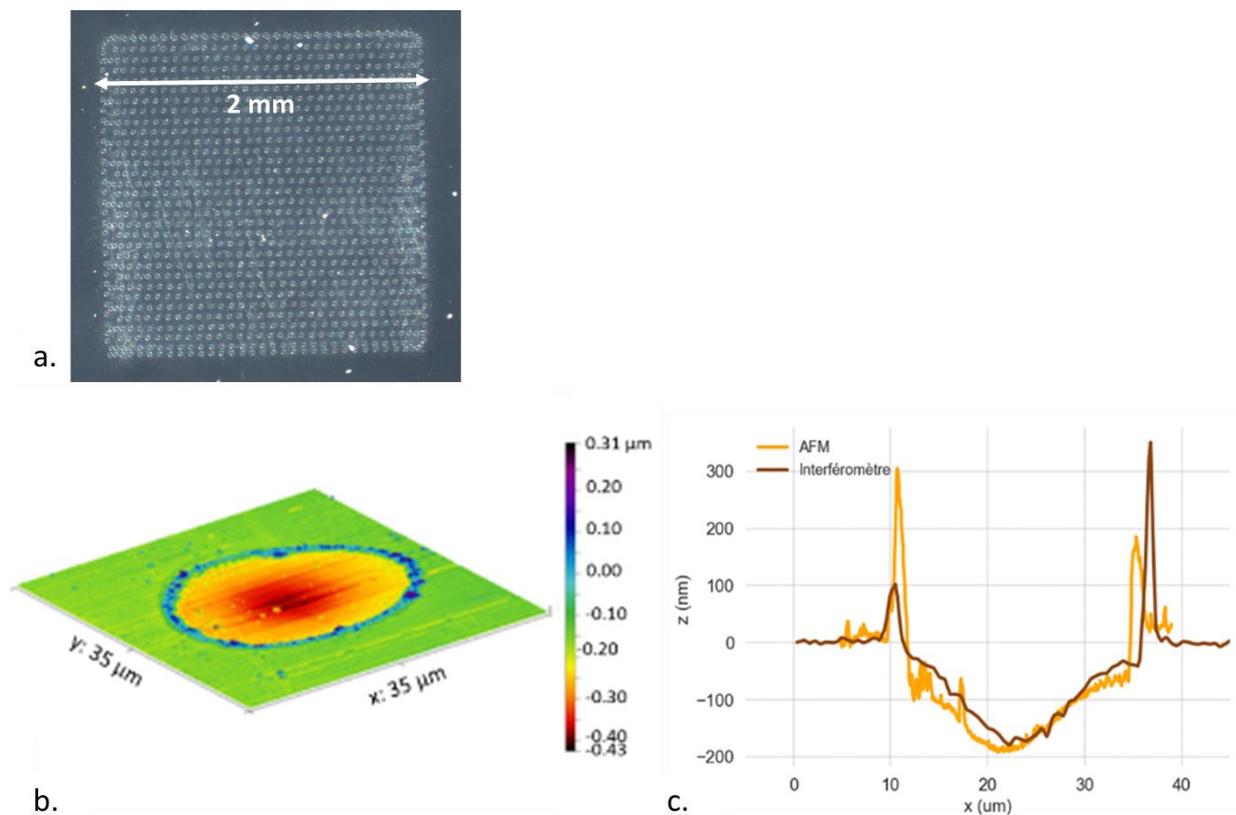


Fig.2 Morphology analysis of impacts obtained at 22 μ J: a Binocular magnifying photo of a the whole square of impacts, b. AFM image c. Comparison of the crater profile obtained by AFM and PSI.

We wanted to study the structural modifications/transformations induced on our sample. For this, we used confocal Raman spectroscopy which is a non-destructive measurement method. We used a Renishaw high confocality Raman inVia™ Qontor, with 532nm light from a laser diode. The nominal laser power was 50mW, and the volume probed was $\sim 1 \mu\text{m}^3$. A grating 2400tr/mm was used to investigate a Raman shift range from 90 to 1347 cm^{-1} with the spectral resolution of 1,2 cm^{-1} . At this range most vibrational bands of TiO_2 and glass were expected. Each spectrum was obtained by integrations the signal recorded by the CCD during 3s. An objective x100 was used combined with the oversampling data acquisition mode so that submicrometric spatial resolution (up to 0.1 μm) is virtually reached. We chose a lateral step of 0.2 μm . For Raman maps we used focus Livetrack mode, that allowing to be always focused on the surface during mapping and reduces the surface effect.

Raman spectra were processed with the following routine: cosmic rays were removed, and a baseline was applied to remove fluorescence.

After that, the Non-Negative Matrix Factorization (NMF) (Ben Khemis et al. ; Woelffel et al.) was used to probe the presence of different phases created by the laser treatment. In this way, each spectrum from the crater map area is presented by the linear combination of the characteristic sub-spectra (components). Each component can be related to the special structure, phase or composition modification. We are discussing the physical sense of obtained components below.

II.4 COMSOL simulations

The finite elements software COMSOL was used. The model chosen was in 2D Axisymmetric, with a triangular mesh. Used for the simulation box has a radius of 45 μm that 3 times higher than radius of laser beam (15 μm). The depth of the box is 4.5 μm . The mesh size inside of the laser impact zone was 8nm and was chosen after a convergence study. We chose a time step of the order of a nanosecond during irradiation, then a step logarithmic increases to optimize the simulation time. The materials parameters in table 4 were used in the numerical calculations by Comsol, with k is thermal conductivity, ρ is density, C_p is heat capacity, α is absorption coefficient, l is absorption length, n is refractive index and ϵ is emissivity. The heat source was defined by equation (6).

Table 2 : Physico-chemical parameters of the materials studied

* parameters measured and at 355nm for the optical parameters

	k ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	ρ ($kg.m^{-3}$)	C_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	D_{th} ($m^2.s^{-1}$)	α (cm^{-1})*	l (cm)	n^*	ϵ
TiO₂	5 (Kim D. J. et al.)	4050 (Cards Internati onal Chemical Safety)	683 (Stacey et al.)	$1,8.10^{-6}$	47790	$2,1.10^{-5}$	2,9	0,7 *
Glass substrate	1,1 *	2575 *	804 *	$5,1.10^{-7}$	28	$3,6.10^{-2}$	1,6	-

The results part is described in the manuscript in section 4.2.2.2

6.1.1.1 Supplementary

AFM measurement of each crater according pulse energy

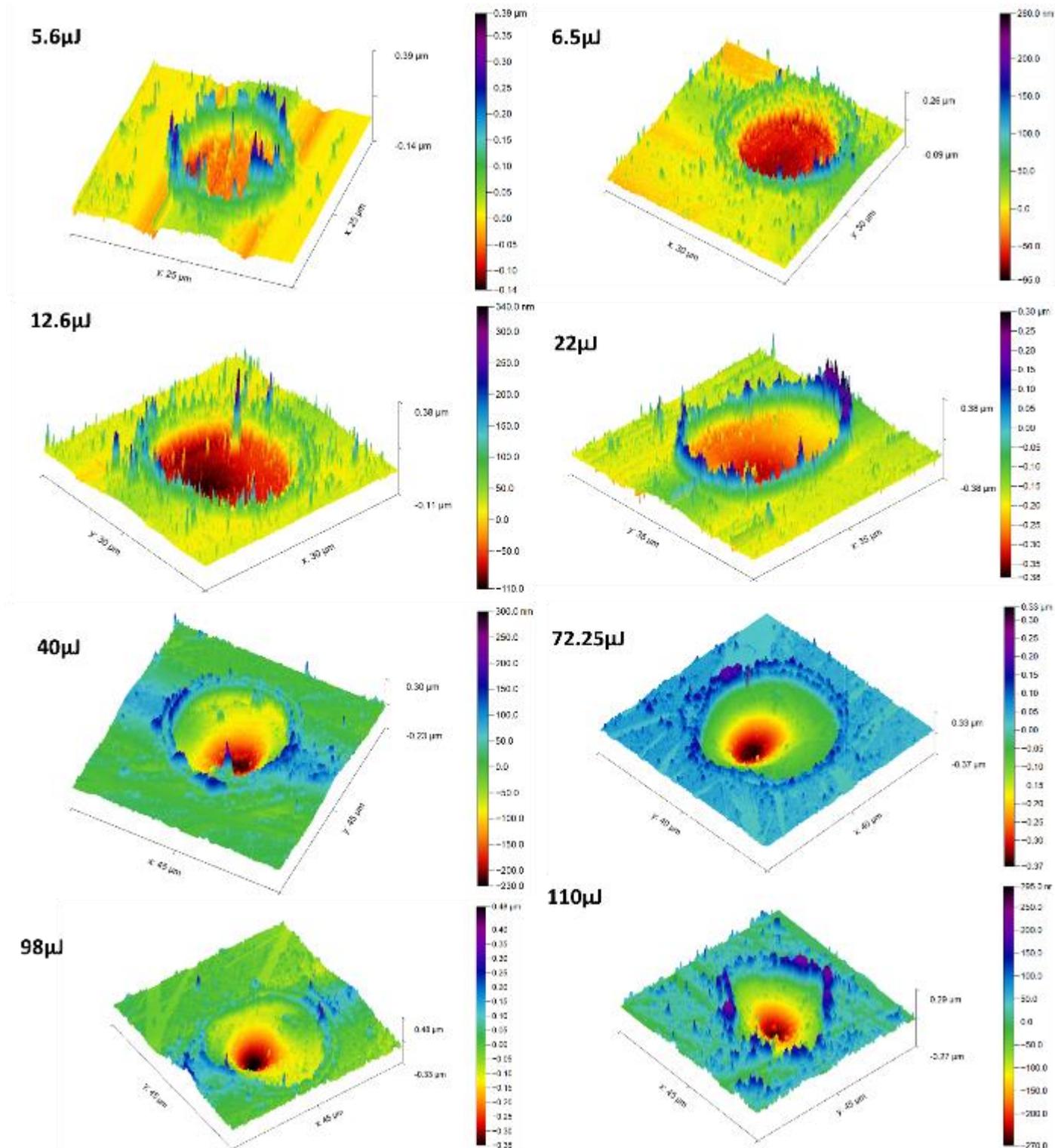


Figure 18: 3D mapping of AFM image as a function of laser pulse energy

We note that we observe two crowns of positive topography which correspond to the two rings of crystallization observable outside the crater: the furthest from the center

is that corresponding to rutile and the one closest corresponds to anatase.

Raman microscopy between impact

A Raman mapping between two impacts at high-energy was measured to study possible modifications of the material between impacts:

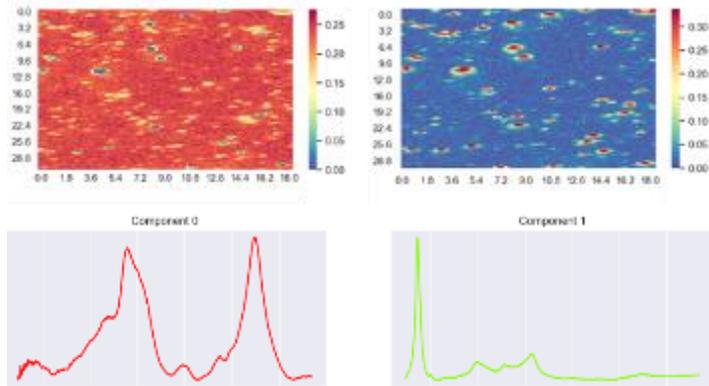


Figure 19: NMF Raman mapping of an area between laser impact at high energy ($E_p = 98\mu\text{J}$)

An NMF treatment was carried out with 2 components: component 0 representing TiO_2 before annealing + glass and component 1 representing anatase. There is therefore a re-deposition of TiO_2 crystallized in anatase between impacts at high pulse energy.

Studies of crystal size and orientation

The size of the crystals is also studied to try to understand the different positions of the anatase peak in Raman in component 3 of the NMF study.

The histograms below are obtained (Figure 17). They represent the distributions of the number of grains as a function of their area. The size for anatase crystals is around $0.075\ \mu\text{m}^2$, so around 80nm. When it comes to rutile, the statistic is too low to say anything other than the size is between 110nm and 200nm

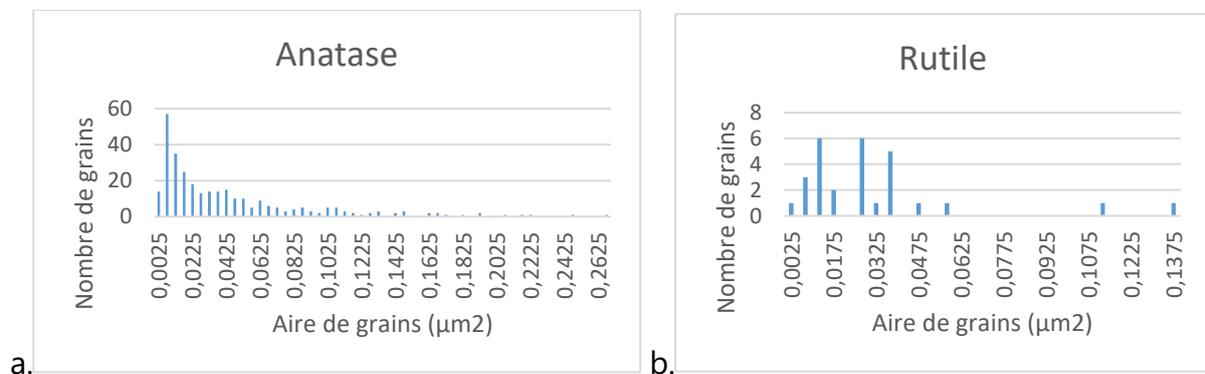


Figure 17 : Statistical distribution of grain size a. anatase and b. rutile

On the graph from (Kozhevnikova, Shalaeva Ul'yanova, Zamyatin, Bokunyaeva, Yushkov, Kolosov, Buldakova, Yanchenko, Gorbunova, Pervova, Enyashin,, and Vorokh), we can see that higher the Raman shift of the anatase peak, smaller the size of the crystals. From a crystal size greater than 25nm, the position of the Raman peak stabilizes at 142.5 cm^{-1} . However, according to the SEM EBSD measurement, the size of the anatase crystals is larger 80 nm.

This observed Raman shift cannot therefore be explained by the grain size.

To analyze the occurrence of any texturing in the outer crystallization ring of Anatase, the orientation of the crystals was studied by pole and inverse pole images of EBSD-SEM. The measurement of figure 8 was taken again, and we searched for the structure corresponding to rutile and anatase from a database implemented in the SEM software. We have taken the image of figure 18 which we have analyzed.

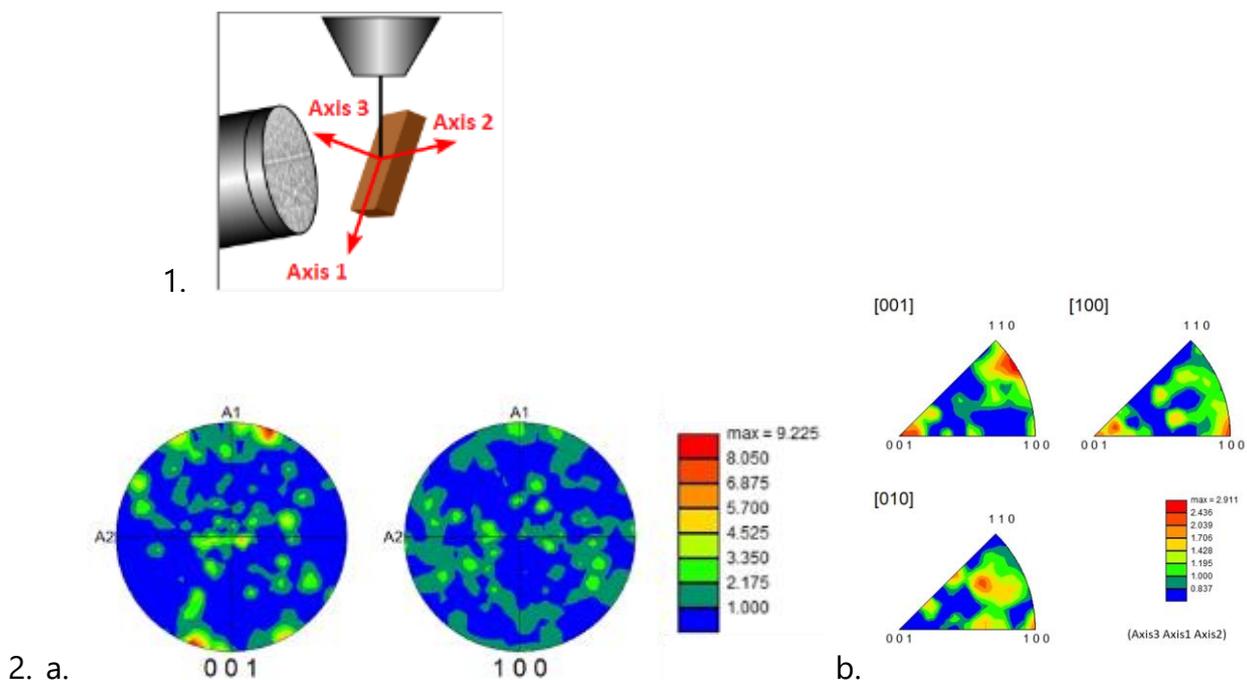


Figure 20 1. Sample reference frame. A3 is the orientation of the sample surface that sees the laser, 2. Images from SEM EBSD measurement of a. direction distribution in the sample frame of the three basis vector of the crystal, i.e. pole figure, b. direction of the crystals along the 3 directions of the sample i.e. inverse pole figure.

According to figure 18 we do not observe any preferential directions of the crystals.

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Advances-Materials-Manufacturer. "Titanium Dioxide." In.
- Agarwal, Kenneth Davis, and Minoru Tomozawa. 1995. 'A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185: 191-98.
- Agarwal, Anand, and Minoru Tomozawa. 2005. 'Determination of Fictive Temperature of Soda-Lime Silicate Glass', *Journal of the American Ceramic Society*, 78: 827-29.
- Alhomoudi, Ibrahim, and Newaz. 2009. 'Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film', *Thin Solid Films*, 517: 4372-78.
- Anisimov, El'yashevich Bonch-Bruevich, Imas, Pavlenko, and Romanov. 1967. *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, 11.
- Anisimov, El'yashevich Bonch-Bruevich, Imas, and Romanov Pavlenko. 1967. 'Effect of powerful light fluxes on metals', *Phys.-Tech. Phys.*, 11: 945-52.
- Armengol. 2019. 'Numerical investigation of the effects of coupled radiative heat transfer on free turbulent jets of water vapor', Université Paris Saclay (COMUE); Universidade estadual de Campinas (Brésil).
- Auer, Stefan, and Daan Frenkel. 2001. 'Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids', *Nature*, 409: 1020-23.
- Axente, Noël, Hermann, Sentis, and Mihailescu. 2009. 'Subpicosecond laser ablation of copper and fused silica: Initiation threshold and plasma expansion', *Applied Surface Science*, 255: 9734-37.
- Bahaa Saleh, Carl Teich. 1991. *Fundamentals of Photonics*.
- Barrès, Thomas. 2017. 'Caractérisation de la nano-porosité de couches minces de nitrure de silicium.', Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Barton, Bernier, Ricardo Lebensohn, and Anthony Rollett. 2009. 'Direct 3D Simulation of Plastic Flow from EBSD Data.' in Adam J. Schwartz, Mukul Kumar, Brent L. Adams and David P. Field (eds.), *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science* (Springer US).
- Barton, and Guillemet. 2005. *Le VERRE science et technologie*.
- Baset, Popov, Villafranca, Guay, Al-Rekabi, Pelling, Ramunno, and Ravi Bhardwaj. 2013. 'Femtosecond laser induced surface swelling in poly-methyl methacrylate', *Optics Express*, 21: 12527-38.
- Bellair, Curl, Allman, Harris, Roberts, Delbridge, and Nugent. 2004. 'Quantitative phase amplitude microscopy IV: imaging thick specimens', *Journal of Microscopy*, 214: 62-69.
- Ben-Khemis. 2021. 'Couche mince de silice amorphe dopée en alumine comme barrière de diffusion dans les verres fonctionnalisés ', Université de Sorbonne.
- Ben Khemis, Burov, Montigaud, and Skrelc. 2021. 'Structural analysis of sputtered amorphous silica thin films: A Raman spectroscopy investigation', *Thin Solid Films*, 733: 138811.
- Beresna, Martynas, Titas Gertus, Toma, #353, #363, Rolandas nas, Hiroaki Misawa, and Saulius Juodkazis. 2008. *Three-Dimensional Modeling of the Heat-Affected Zone in Laser Machining Applications*.
- Bergler, Cvecek, Werr, Brehl, De Ligny, and Schmidt. 2020. 'Cooling rate calibration and mapping of ultra-short pulsed laser modifications in fused silica by Raman and Brillouin spectroscopy', *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2.

Références Bibliographiques

- Berthold, Müller, Klötzer, and Ebert. 2014. 'Investigation of selective realignment of the preferred magnetic direction in spin-valve layer stacks using laser radiation', *Appl. Surf. Sci.*, 302: 159–62.
- Billard, and Perry. 2005. 'Pulvérisation cathodique magnétron', 33.
- Blee, Day, Flewitt, Jeketo, and Megson-Smith. 2021. 'Non-negative assisted principal component analysis: A novel method of data analysis for raman spectroscopy', *Journal of Raman Spectroscopy*, 52: 1135-47.
- Blumenschein, Slomski, Paskov, Kaess, Breckenridge, Muth, and Paskova. 2018. "Thermal conductivity of bulk and thin film beta-Ga₂O₃ measured by the 3 omega technique." In *Conference on Oxide-Based Materials and Devices IX*. San Francisco, CA.
- Bosq. 2013. 'Nanocomposites à matrice polymère : Influence de Silices nanostructurées sur la cristallisation, la transition vitreuse et les propriétés thermomécaniques'.
- Boulos, Fauchais, and Pfender. 1994. *Thermal Plasmas - Fundamentals and Applications*.
- Braslavsky, Heihoff, Garcia, Rossbroich, Dürr, Poulet, and Chambron. 1985. 'Time-Resolved Photoacoustic and Photothermal Methods Application to Substances of Biological Interest.' in R. V. Bensasson, G. Jori, E. J. Land and T. G. Truscott (eds.), *Primary Photo-Processes in Biology and Medicine* (Springer US: Boston, MA).
- Bressel, De Ligny, Sonnevile, Martinez, Mizeikis, Buvidas, and Juodkazis. 2011. 'Femtosecond laser induced density changes in GeO₂ and SiO₂ glasses: fictive temperature effect [Invited]', *Optical Materials Express*, 1: 605-13.
- Brinker, Tallant, Roth,, and Ashley. 1986. 'Sol-gel transition in simple silicates ', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82: 117-26.
- Brown, Arnold 2010. 'Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. In: Sugioka K.,Meunier M., Piqué A.', *Laser Precision Microfabrication. Springer Series in Materials Science*, 135.
- Brückner. 1970. 'Properties and structure of vitreous silica I', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 5: 123-75.
- Cao. 2017. 'Création et orientation de nano-cristaux par irradiation laser femtoseconde pour le contrôle de l'orientation des propriétés optiques non-linéaires dans des verres à base de silice', Paris-Saclay.
- Cards, International Chemical Safety. "Titanium dioxide." In.
- Castillejo, Ossi, Zhigilei. 2014. 'Lasers in Materials Science.', *Springer Series in Materials Science*, 191.
- CDC. "Center for disease control - Dioxyde de titane." In. https://fr-academic.com/dic.nsf/frwiki/1635250#cite_note-ICSC-0.
- Chang, Jin, Ye, and Wen. 2012. "Research on Absorption Effects of Laser Energy Due to Plasma Plume Induced by Laser Ablation." In *2nd International Symposium on Laser Interaction with Matter (LIMIS)*. Xian, PEOPLES R CHINA.
- Chartier, Germain. 1997. *Manuel d'optique* (Hermès: Paris).
- Chemarin, Champagnon, and Panczer. 1997. 'Effect of fictive temperature on medium range order in v-SiO₂.', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 216: 111-15.
- Chichkov, Momma, Nolte, Alvensleben, and Tünnermann. 1996. 'Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids', *Applied Physics A*, 63: 109-15.
- Colvin, Shestakov, Stolken, and Vignes. 2011. 'The role of radiation transport in the thermal response of semitransparent materials to localized laser heating', *Journal of Applied Physics*, 109.
- Cost. 1997. 'Reliability of fiber Bragg gratings'.
- Dabby, Paek. 1972. 'High-intensity laser-induced vaporization and explosion of solid material', *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 8: 106-11.

Références Bibliographiques

- Dachill, Simons, and R. Roy. 1968. 'Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂', *The American Mineralogist*, 53.
- Darde, Franck. 2008. "Comprendre les Qswitches." In *Photoniques*.
- Dauksta, Medvids, Onufrijevs, Shimomura, Fukuda, and Murakami. 2019. 'Laser-induced crystalline phase transition from rutile to anatase of niobium doped TiO₂', *Current Applied Physics*, 19: 351-55.
- Deschamps, Kassir-Bodon, Sonnevile, Margueritat, Martinet, De Ligny, Mermet, and Champagnon. 2013. 'Permanent densification of compressed silica glass: a Raman-density calibration curve', *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25: 025402.
- Deubener, Allix, Davis, Duran, Höche, Honma, Komatsu, Krüger, Mitra, Müller, Nakane, Pascual, Schmelzer, Zanotto, and Zhou. 2018. 'Updated definition of glass-ceramics', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501: 3-10.
- Di Paola, Bellardita, and Palmisano. 2013. 'Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst', *Catalysts*, 3: 36-73.
- Dong-Lae, Tomozawa, Dubois, and Orcel. 2001. 'Fictive temperature measurement of single-mode optical-fiber core and cladding', *Journal of Lightwave Technology*, 19: 1155-58.
- Doualle, Gallais, Cormont, Hebert, Combis, and Rullier. 2016. 'Thermo-mechanical simulations of CO₂ laser-fused silica interactions', *Journal of Applied Physics*, 119.
- Doualle, Thomas. 2016. 'Stabilisation de dommages laser et de défauts sur composants optiques de silice par procédés laser CO₂', Ecole Centrale Marseille.
- Du, Zhou, Zhang, Yang, Ding, and Zhang. 2022. 'Investigation of the Crystallization Characteristics of Intermediate States in Ge(2)Sb(2)Te(5) Thin Films Induced by Nanosecond Multi-Pulsed Laser Irradiation', *Nanomaterials (Basel)*, 12.
- Dürr. 2005. *Laser-induced stress changes in optical fibers*.
- Exarhos, and Aloï. 1990. 'Crystallite growth kinetics in isothermally annealed sol-gel films', *Thin Solid Films*, 193-194: 42-50.
- Exarhos, Hess, and Wood. 1991. "Transient stress evolution and crystallization in laser-irradiated amorphous titania sol-gel films." In *Conference: SPIE International Society for Optical Engineering meeting, Boulder, CO (United States), 23-25 Oct 1991; Other Information: PBD: Oct 1991*, Medium: ED; Size: 13 p. United States.
- Fernandez, Sakakura, Eaton, Sotillo, Siegel, Solis, Shimotsuma, and Miura. 2018. 'Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses', *Progress in Materials Science*, 94: 68-113.
- Fokin, Zanotto, Yuritsyn, and Schmelzer. 2006. 'Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 2681-714.
- Fonjallaz, Limberger, Salathé, Cochet, and Leuenberger. 1995. 'Tension increase correlated to refractive-index change in fibers containing UV-written Bragg gratings.', *Optics Letters*, 20: 1346-48.
- Fraser. 1968. 'Factors influencing the acoustic properties of vitreous silica', *Journal of Applied Physics*, 39: 5868-78.
- Galeener. 1979. 'Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses', *Phys. Rev. B*, 19: 4292.
- Galeener. 1982. 'Planar rings in glasses', *Solid State Communications*, 44: 1040.
- Galeener. 1982. 'Planar rings in vitreous silica', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 49: 53-62.
- Garlisi, Trepici, Li, Al Sakkaf, Al-Ali, Nogueira, Zheng, Azar, and Palmisano. 2020. 'Multilayer thin film structures for multifunctional glass: Self-cleaning, antireflective and energy-saving properties', *Applied Energy*, 264.
- Garrison, Itina, and Zhigilei. 2003. 'Limit of overheating and the threshold behavior in laser ablation', *Physical Review E*, 68: 041501.

Références Bibliographiques

- Geffcken, and Berger. 1939. *Dtsch. reichspatent 736*.
- Geissberger, and Galeener. 1983. 'Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature.', *Physical Review B*, 28: 3266-71.
- Gusarov, and Smurov. 2004. 'Thermal Model of Nanosecond Pulsed Laser Ablation: Analysis of Energy and Mass Transfer', *Journal of Applied Physics*, 97: 014307-07.
- Gutzow, and Schmelzer. 1995. *The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization* (Springer Heidelberg).
- Gutzow, Schmelzer 2013. *The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization*.
- Haba, Hussey, and Gupta. 1991. 'Temperature Distribution during Heating Using a High Repetition Rate Pulsed Laser', *Journal of Applied Physics*, 69: 2871-76.
- Haeffele. 2020. "Stage: Etude de l'impact d'un laser UV pulsé sur une couche mince de dioxyde de titane." In.
- Haeffele. 2021. "Etude de l'impact d'un laser UV pulsé sur une couche mince de dioxyde de titane." In.
- Haken, Humbach, Ortner, and Fabian. 2000. 'Refractive Index of Silica glass: Influence of Fictive Temperature', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 265: 9-18.
- Hallo, Mézel, Guillemot, Chimier, Bourgeade, Regan, and Souquet Duchateau, Hebert, . 2012. 'Laser-matter structuration of optical and biological materials', *Applied Surface Science*, 258: 9263-69.
- Hanaor, and Sorrell. 2011. 'Review of the anatase to rutile phase transformation', *Journal of Materials Science*, 46: 855-74.
- Heaney, Prewitt, Gibbs. 1994. 'Silica: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications', *Mineralogy*, 29.
- Hehlen, and Neuville. 2015. 'Raman response of network modifier cations in aluminosilicate glasses', *Journal of Physical Chemistry B*, 119: 4093-8.
- Hehlen, and Simon. 2012. 'The vibrations of vitreous silica observed in hyper-Raman scattering', *Journal of Raman Spectroscopy* 43: 1941-50
- Heili, Manon. 2013. 'Influence de l'histoire thermique sur la diffusion optique dans les préformes et les fibres optiques GeO₂-SiO₂ : F', Paris sud Orsay.
- Helander. 2004. 'Measurement of fictive temperature of silica glass optical fibers', *Journal of Materials Science*, 39: 3799-800.
- Hernandez. 2017. 'Structural and Morphological modification of TiO₂ doped metal ions and investigation of photo-induced charge transfer processes'.
- Hetherington, and Jack. 1964. 'The viscosity of vitreous silica', *Phys. Chem. Glasses*, 5: 130-36.
- Hiroaki, Hirashima, Awazu. 1999. 'Alternative modification methods for sol-gel coatings of silica, titania and silica-titania using ultraviolet irradiation and water vapor', *Thin Solid Films*, 351: 91-94.
- Höland, Beall *Glass-Ceramic Technology: The American Ceramic Society*.
- Hong. 2003. 'FTIR investigation of amorphous silica fibers and nano-size particles', *Chemical Engineering Journal*.
- Ichikawa, Setsune, Kawashima, and Kugimiya. 2001. 'Microcrystal Structures in Titanium Oxide Films Produced by Pulsed UV-Laser Irradiation', *Japanese Journal of Applied Physics*, 40: L1054-L57.
- Jacquemin. 2022. 'Mobilité couplée à haute température et modifications structurales dans les verres Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂'.
- Jacquemin, Simon, Canizares, Hennet, Bessada, Skrelic, Gouillart, and Burov. 2021. 'High sensitivity Raman imaging of the surface of casted glass plates', *Journal of Raman Spectroscopy*, 52: 1048-54.
- Jandeleit, Urbasch, Hoffmann, Treusch, and Kreutz. 1996. 'Picosecond laser ablation of thin copper films', *Applied Physics A*, 63: 117-21.

Références Bibliographiques

- Jiang, Chen, Chen, and Tao. 2019. 'Increasing keyhole stability of fiber laser welding under reduced ambient pressure', *Journal of Materials Processing Technology*, 268: 213-22.
- Johnson, Bubb, and Haglund. 2009. 'Phase explosion and recoil-induced ejection in resonant-infrared laser ablation of polystyrene', *Applied Physics A*, 96: 627-35.
- Kadri, Bulai, Carlescu, George, Gurlui, Leontie, Doroftei, and Adnane. 2021. 'Effect of Target Sintering Temperature on the Morphological and Optical Properties of Pulsed Laser Deposited TiO₂ Thin Films', *Coatings*, 11: 561.
- Kakiuchida, Saito, and Ikushima. 2003. 'Fictive-temperature dependence of structural relaxation in silica glass', *Journal of Applied Physics*, 94: 1705.
- Kakiuchida, Saito, and Ikushima. 2004. 'Refractive index, density and polarizability of silica glass with various fictive temperatures ', *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, 43: L743-L45.
- Kakiuchida, Sekiya, Shimodaira, Saito, and Ikushima. 2007. 'Refractive index and density changes in silica glass by halogen doping', *Journal of Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS*, 353: 568-72.
- Karimzadeh, Anvari, and Mansour. 2008. 'Nanosecond pulsed laser ablation of silicon in liquids', *Applied Physics A*, 94: 949.
- Kessler, Nahme, Schwentner, and Dössel. 1985. 'Hot electron plasma of high density in Xe and Kr crystals', *Optics Communications*, 55: 22-27.
- Kim, Kang, Hwang, Prudnikov, and Cheong. 2021. 'Guided-mode resonance in periodic surface textures on Si thin films induced by nanosecond laser irradiation', *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 45.
- Kim, D. J., D. S. Kim, Cho, S. W. Kim, Lee, and J. C. Kim. 2004. 'Measurement of thermal conductivity of TiO₂ thin films using 3 omega method', *International Journal of Thermophysics*, 25: 281-89.
- Kittel. 1983. *Physique de l'état solide*. (Bordas, John Wiley and sons, Inc, New York: Paris).
- Klocke. 1968. 'Untersuchungen zum Materialabbau durch Laser strahlung', *Spectrochim. Acta*, 24B: 263-81.
- Kolmogorov, N.N. (1937) On the Statistical Theory of the Crystallization of Metals. 1937. 'On the Statistical Theory of the Crystallization of Metals', *Bull. Acad. Sci. UssR, Math. Ser.*, 1.
- Kozhevnikova, Shalaeva Ul'yanova, Zamyatin, Bokunyaeva, Yushkov, Kolosov, Buldakova, Yanchenko, Gorbunova, Pervova, Enyashin,, and Vorokh. 2019. 'Low-Temperature Sol-Gel Synthesis and Photoactivity of Nanocrystalline TiO₂ with the Anatase/Brookite Structure and an Amorphous Component', *Kinetics and Catalysis*, 3: 325-36.
- Krüger, and Deubener. 2018. 'Thermal analysis of repetitive single crystallization events in glass-forming liquids at low undercooling', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501: 36-42.
- Lancry, Flammer, Depecker, Poumellec, Simons, Nouchi, and Douay. 2007. 'Fictive-temperature mapping in highly Ge-doped multimode optical fibers', *Journal of Lightwave Technology*, 25: 1198-205.
- Lancry, Regnier, and Poumellec. 2009. 'Fictive Temperature Measurements in Silicabased Optical Fibers and Its Application to Rayleigh Loss Reduction.' in.
- Lax. 1977. 'Temperature Rise Induced by a Laser-Beam', *Journal of Applied Physics*, 48: 3919-24.
- Le Parc. 2002. 'Diffusion de rayonnements et relaxation structurale dans les verres de silice et préformes de fibres optiques'.
- Le Parc, Guenot Champagnon, and Dubois. 2001. 'Thermal annealing and density fluctuations in silica glass', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295: 366-69.
- Le Parc, Levelut, Pelous, Martinez, and Champagnon. 2006. 'Influence of fictive temperature and composition of silica glass on anomalous elastic behaviour', *Journal of Physics-Condensed Matter*, 18: 7507-27.

Références Bibliographiques

Lelementarium, Product.

- Levelut, Faivre, Champagnon Le Parc, Hazemann, and Simon. 2005. 'In situ measurements of density fluctuations and compressibility in silica glasses as a function of temperature and thermal history', *Physical Review B*, 72: 224201.
- Li, Agrawal, and Tomozawa. 1995. 'Effects of fictive temperature on dynamic fatigue behaviour of silica and soda-lime glasses.', *J. Amer. Ceram. Soc.*, 78: 1393.
- Liang, Sun, Deng, Ding, Chen, and Chen. 2018. 'The Preparation of TiO₂ Film by the Sol-Gel Method and Evaluation of Its Self-Cleaning Property', *Materials*, 11.
- Lines, Malcolm 1984. 'Scattering losses in optic fiber materials. II. Numerical estimates', *Journal of Applied Physics*, 55: 4058-63.
- Livage. 1997. 'Les procédés sol-gel', *L'Act. Chim. (R)*, 10: 4-10.
- Lu, Mihailov, and Grobnic. 2009. "Annealing of the Induced Birefringence by UV and IR Lasers in Fiber Bragg Gratings." In *International Symposium on Photonics and Optoelectronics*, 266-69. Wuhan, China.
- Mansur, Hauer, Hussain, Alatwi, Tarazi, Khodadadi, and Tator. 2018. 'A Nonliquid Crystal Display Screen Computer for Treatment of Photosensitivity and Computer Screen Intolerance in Post - Concussion Syndrome', *Journal of Neurotrauma*, 35: 1886-94.
- Manyalibo, Vignes, Cooke, Yang, Stolken, and James. 2010. 'Analysis of microstructural relaxation phenomena in laser-modified fused silica using confocal Raman microscopy', *Optics Letters*, 35: 1311-13.
- Martinet, Martinez, Coussa, Champagnon, Tomozawa. 2008. 'Radial distribution of the fictive temperature in pure silica optical fibers by micro-Raman spectroscopy', *Journal of Applied Physics*, 103.
- Martinez. 2004. 'Influence des effets thermiques et mécaniques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice. Etude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X'.
- Maxwell, James Clerk. 1867. 'IV. On the dynamical theory of gases', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157: 49-88.
- Mazza, Barborini, Piseri, Milani, Cattaneo, Li Bassi, Bottani, and Ducati. 2007. 'Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals', *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS*, 75: 045416-1.
- McDonnell, Milne, Prieto, Chan, Rostohar, and O'Connor. 2015. 'Laser patterning of very thin indium tin oxide thin films on PET substrates', *Applied Surface Science*, 359: 567-75.
- McMillan. 1979. *Glass-Ceramics*.
- Mehling, Hautzinger, Nilsson, Fricke, Hofmann, and Hahn. 1998. 'Thermal Diffusivity of Semitransparent Materials Determined by the Laser-Flash Method Applying a New Analytical Model', *International Journal of Thermophysics*, 19: 941-49.
- Mehmetoglu. 2018. 'Theoretical Evaluation of Thermal Properties of TiO₂ Anatase and Rutile by using Einstein-Debye Approximation', *Acta Physica Polonica A*, 133: 126-28.
- Meyer, Büchler, Brand, Dasa, Nekarda, and Preu. 2018. 'Impact of solidification dynamics on crystal properties of silicon molten by a nanosecond laser pulse', *Applied Physics A*, 124: 254.
- Miao. 2013. 'Cost-effective nanoporous SiO₂-TiO₂ coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties', *Applied Energy*, 112: 1198-205.
- Miller. 1994. *Laser ablation*.
- Mitrev, Benvenuti, Hoffmann, Smirnov, Kaliteevskaya, and Seisyan. 2005. 'Phase Transitions in Thin Titanium Oxide Films under the Action of Excimer Laser Radiation', *Technical Physics Letters*, 31: 908-11.

Références Bibliographiques

- Miyamoto, Horn, and Gottmann. 2007. 'Local Melting of Glass Material and Its Application to Direct Fusion Welding by Ps-laser Pulses', *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2: 7-14.
- Miyamoto, Horn, Gottmann, Wortmann, and Yoshino. 2007. 'Fusion Welding of Glass Using Femtosecond Laser Pulses with High-repetition Rates', *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2: 57-63.
- Mukherjee, and Mergel. 2013. 'Thickness dependence of the growth of magnetron-sputtered TiO₂ films studied by Raman and optical transmittance spectroscopy', *Journal of Applied Physics*, 114.
- Muller-Braun, Brokmann, Schneider, and Kolling. 2021. 'Strength of the individual glasses of curved, annealed and laminated glass used in automotive windscreens', *Engineering Failure Analysis*, 123.
- Mysen, Finger, Virgo, and Seifert. 1982. "Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses." In.
- Nakajima, Shinoda, and Tsuchiya. 2013. 'A universal value of effective annealing time for rapid oxide nucleation and growth under pulsed ultraviolet laser irradiation', *Phys.Chem. Chem. Phys.* , 15 14384.
- Nath, and Ashish. 2014. 'Laser Drilling of Metallic and Nonmetallic Substrates. Comprehensive Materials Processing', 9: 115-75. .
- Natoli, Gallais, Akhouayri, and Amra. 2002. 'Laser-induced damage of materials in bulk, thin-film, and liquid forms', *Applied Optics*, 41: 3156
- Neuville, Daniel, Laurent Cormier, Daniel Caurant, and Lionel Montagne. 2017. *From glass to crystal. Nucleation, growth and phase separation: from research to applications* (EDP Sciences).
- Oh, and Lee. 2017. 'Single-pulse transformation of Ag thin film into nanoparticles via laser-induced dewetting', *Applied Surface Science*, 399: 555-64.
- Parker, and Siegel. 1990. 'Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂', *Applied Physics Letters*, 57: 943-45.
- Peacor. 1973. 'High-Temperature Single Crystal Study of Cristobalite Inversion', *Zeitschrift Fur Kristallographie - Z KRISTALLOGR*, 138: 274-98.
- Peng, Agrawal, Tomozawa, and Blanchet. 1997. 'Radial distributions of fictive temperature in silica optical fiber.', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217: 222.
- Photoniques. 'Un interféromètre à décalage', *Photoniques*, 67: 52.
- Pighini. 2007. 'Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface'.
- Porat, Bar-Ad, and Schuller. 2009. 'Novel laser-induced dynamics in exchange-biased systems', *Europhys. Lett.*, 87: 67001.
- Poumellec, and Lancry. 2015. 'Kinetics of Thermally Activated Physical Processes in Disordered Media', *Fibers*, 3: 206-52.
- Poumellec, Cao, and Lancry. 2022. "Femtosecond laser induced crystallization in transparent oxide glasses." In *Glass & Optical Materials Division Annual Meeting*.
- Power. 1990. 'Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory', *Applied Optics*, 29: 52-63.
- Puro, and Karov. 2015. 'Polarization tomography of residual stresses in trigonal single crystals', *Optics and Spectroscopy*, 119: 887-92.
- Pye, Stevens, and LaCourse. 1972. *Introduction to glass science*.
- Rein ten Wolde, Pieter, and Daan Frenkel. 1999. 'Homogeneous nucleation and the Ostwald step rule', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1: 2191-96.
- Rethfeld, Sokolowski-Tinten, and Anisimov Von der Linde. 2004. 'Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation', *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79: 767-69.

Références Bibliographiques

- Roberts, Ampem-Lassen, Barty, Nugent, Baxter, Dragomir, and Huntington. 2002. 'Refractive-index profiling of optical fibers with axial symmetry by use of quantitative phase microscopy', *Optics Letters*, 27: 2061-63.
- Ródenas, Torchia, Lifante, Cantelar, Lamela, Jaque, Roso, . 2009. 'Refractive index change mechanisms in femtosecond laser written ceramic Nd:YAG waveguides: micro-spectroscopy experiments and beam propagation calculations', *Appl Phys B*, 95: 85–96.
- Royon, Petit, Papon, Richardson, and Canioni. 2011. 'Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited]', *Optical Materials Express*, 1: 866-82.
- RRUFF. "Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals." In.
- Said-Bacar, Leroy, Antoni, Slaoui, and Fogarassy. 2011. 'Modeling of CW laser diode irradiation of amorphous silicon films', *Applied Surface Science*, 257: 5127-31.
- Saito, Kakiuchida, and Ikushima. 1997. 'Investigation of the origin of the Rayleigh scattering in SiO₂ glass.', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222: 329-34.
- Sakaguchi, and Todoroki. 1998. 'Rayleigh scattering of silica core optical fiber after heat treatment', *Applied Optics*, 37: 7708-11.
- Sakakura, Shimizu, Shimotsuma, Miura, and Hirao. 2008. 'Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250 kHz irradiation of femtosecond laser pulses', *Applied Physics Letters*, 93.
- Sakakura, Masaaki, Masahide Terazima, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, and Kazuyuki Hirao. 2010. 'Elastic and Thermal Dynamics in Femtosecond Laser-Induced Structural Change Inside Glasses Studied by the Transient Lens Method', *Laser Chemistry*, 2010: 148268.
- Sanders. 1984. 'Temperature distributions produced by scanning Gaussian laser beams', *Applied Optics*, 23: 30-35.
- Sanjay, and Pradeepan. 2017. *Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide*.
- Sankaranarayanan, Hermann Emminger, and Kar. 1999. 'Energy loss in the plasma during laser drilling', *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32: 1605-11.
- Savytskii, Knorr, Dierolf, and Jain. 2016. 'Demonstration of single crystal growth via solid-solid transformation of a glass', *Scientific Reports*, 6: 23324.
- Sawakuchi, DeWitt, and Faleiros. 2011. 'Correlation between thermoluminescence sensitivity and crystallization temperatures of quartz: Potential application in geothermometry', *Radiation Measurements*, 46: 51-58.
- Schmitz, and Strehmel. 2019. 'NIR LEDs and NIR lasers as feasible alternatives to replace oven processes for treatment of thermal-responsive coatings', *Journal of Coatings Technology and Research*, 16: 1527-41.
- Scholtze. 1977. *Le verre nature, structure et proprietes* (Berlin/Heidelberg).
- Schumann, Hubner, Grenzer, Gemming, and Krause. 2018. 'Percolated Si:SiO₂ Nanocomposites: Oven- vs. Millisecond Laser-Induced Crystallization of SiO_x Thin Films', *Nanomaterials*, 8.
- SClglass. "Database." In.
- Sen, and Thorpe. 1977. 'Phonons in AX₂ glasses: From molecular to band-like modes', *Phys. Rev. B*, 15: 4030–38.
- Sharma, Hoffmann, Matthes, Kohler, Busse, Muller, Exner, Schulz, Zahn, and Salvan. 2019. 'Magnetic Tunnel Junctions: Laser Annealing Versus Oven Annealing', *IEEE Transactions on Magnetics*, 55.
- Shcheblanov, N. S., B. Mantsi, P. Umari, and A. Tanguy. 2015. 'Detailed analysis of plastic shear in the Raman spectra of SiO₂ glass', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428: 6-19.
- Shelby. 2004. 'Density of vitreous silica', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 349: 331-36.
- Shelby. 2009. 'Fictive temperature and density of doped vitreous silica', *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 50: 7-14.

Références Bibliographiques

- Shibata, Okubo, Ohta, and Waseda. 2002. 'A novel laser flash method for measuring thermal diffusivity of molten metals', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 312-314: 172-76.
- Shibata, Suzuki, and Ohta. 2005. 'Measurement of thermal transport properties for molten silicate glasses at high temperatures by means of a novel laser flash technique', *Materials Transactions*, 46: 1877-81.
- Shimizu, Sakakura, Ohnishi, Shimotsuma, Nakaya, Miura, and Hirao. 2010. 'Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses', *Journal of Applied Physics*, 108.
- Shimizu, Sakakura, Ohnishi, and Yasuhiko Shimotsuma, Takayuki, Kiyotaka, Kazuyuki. 2010. 'Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses', *Journal of Applied Physics*, 108: 073533.
- Shimizu, Sakakura, Ohnishi, Yamaji, Shimotsuma, Hirao, and Miura. 2012. 'Three-dimensional temperature distribution and modification mechanism in glass during ultrafast laser irradiation at high repetition rates', *Optics Express*, 20: 934-40.
- Shimodaira, Saito, and Ikushima. 2002. 'Raman spectra of fluorine-doped silica glasses with various fictive temperatures', *Journal of Applied Physics*, 91: 3522-25.
- Stacey, Smith, Stevens, Liu, Li, Navrotsky, and Woodfield Boerio-Goates. 2009. 'Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability', *American Mineralogist*, 94: 236-43.
- STB, DTU. "DTU STB." In *DTU STB*.
- Steen, Mazumder. 2010. *Laser material processing*.
- Stenzel, Wilbrandt, Mühlig, and Schröder. 2020. 'Linear and Nonlinear Absorption of Titanium Dioxide Films Produced by Plasma Ion-Assisted Electron Beam Evaporation: Modeling and Experiments', *Coatings*, 10: 59.
- Subramanian, Djaoued, and Robichaud. 2006. 'Phonon Confinement Studies in Nanocrystalline Anatase-TiO₂ Thin Films by Micro Raman Spectroscopy', *Journal of Raman Spectroscopy*, 37: 1416-22.
- Swamy, Kuznetsov, Dubrovinsky, Caruso, Shchukin, and Muddle. 2005. 'Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase Ti O 2', *Phys. Rev. B*, 71.
- Szorenyi, and Laude Kantor. 1995. 'Atypical characteristics of KrF excimer laser ablation of indium-tin oxide films', *Applied Surface Science*, 86: 219-22.
- Tabata. 2020. 'Nucleation and crystal growth in HfO₂ thin films by UV nanosecond pulsed laser annealing', *Applied Physics Express*, 13.
- Taylor, and Fabes. 1992. 'Laser processing of sol-gel coatings', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-148: 457-62.
- Terazima, and Azumi. 1987. 'Measurement of the triplet lifetime and the quantum yield of triplet formation of phthalazine by the time-resolved thermal lens method', *Chemical Physics Letters*, 141: 237-40.
- Tomoki, Yoshino, Ozeki Yasuyuki, Matsumoto Masato, and Itoh Kazuyoshi. 2012. 'In situ Micro-Raman Investigation of Spatio-Temporal Evolution of Heat in Ultrafast Laser Microprocessing of Glass', *Japanese Journal of Applied Physics*, 51: 102403.
- Tool. 1946. 'Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range', *Journal of the American Ceramic Society*, 29: 240-53.
- Tool, A. Q. . 1946. 'Viscosity and extraordinary heat effects in glass,"', *United States Bureau of Standards -- Journal of Research*, 37 73-90.
- Torres, and Rurali. 2019. 'Thermal Conductivity of Rutile and Anatase TiO₂ from First-Principles', *Journal of Physical Chemistry C*, 123: 30851-55.

Références Bibliographiques

- Tsujikawa, Tajima, and Zhou. 2005. 'Intrinsic loss of optical fibers', *Optical Fiber Technology*, 11: 319-31.
- U. Singh, Echtenkamp, Street, Binek, and Adenwalla. 2016. 'Local writing of exchange biased domains in a heterostructure of Co/Pd pinned by magnetoelectric chromia', *Adv. Funct. Mater.*, 26: 7470–78.
- Vignes, Soules, Stolken, Settgast, Elhadj, and Matthews. 2013. 'Thermomechanical Modeling of Laser-Induced Structural Relaxation and Deformation of Glass: Volume Changes in Fused Silica at High Temperatures', *Journal of the American Ceramic Society*, 96: 137-45.
- Vogel. 1994. *Glass chemistry* (Springer-Verlag).
- Vora, Santhanakrishnan, Harimkar, Boetcher, Dahotre, and Narendra. 2013. 'One-dimensional multipulse laser machining of structural alumina: evolution of surface topography', *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 68: 69-83.
- Webb. 1997. 'Silicate melts: Relaxation, rheology, and the glass transition', *Reviews of Geophysics*, 35: 191-218.
- Weinberg, Birnie, and Shneidman. 1997. 'Crystallization kinetics and the JMAK equation', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219: 89-99.
- Wikipédia. 'Encyclopedie'.
- Wlodarczyk. 2011. *Surface Deformation Mechanisms in Laser Smoothing and Micromachining of Optical Glasses* (Heriot-Watt University).
- Wochnowski. 2009. 'UV-laser-based fabrication of a planar, polymeric Bragg-structure', *Optics and Laser Technology*, 41: 734-40.
- Woelffel, Claireaux, Toplis, Burov, Barthel, Shukla, Biscaras, Chopinet, and Guillard. 2015. 'Analysis of soda-lime glasses using non-negative matrix factor deconvolution of Raman spectra', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428: 121-31.
- Wu, Choy, and Hench. 2005. 'Laser densification of TiO₂ films prepared by aerosol assisted vapour deposition', *Applied Surface Science*, 247: 378-83.
- Wu, Hua, Huang, Li, and Cai. 2019. 'Observation of the keyhole behavior, spatter, and keyhole-induced bubble formation in laser welding of a steel/glass sandwich', *Welding in the World*, 63: 815-23.
- Yan, Mei, Wang, Pan, Lin, and Huang. 2019. 'Numerical simulation on nanosecond laser ablation of titanium considering plasma shield and evaporation-affected surface thermocapillary convection', *Optics Communications*, 453: 124384.
- Yinnon, and Uhlmann. 1983. 'in Glass Science and Technology Vol. 1 ' in D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl (ed.) (Academic Press).
- Yoshino, Yasuyuki Matsumoto, and Kazuyoshi. 2012. *Energy-dependent temperature dynamics in femtosecond laser microprocessing clarified by Raman temperature measurement* (SPIE).
- Zarzycki. 1982. *Les verres et l'état vitreux*.
- Zhang, and Banfield. 2000. 'Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation', *Journal of Materials Research*, 15: 437-48.
- Zhang, Dillert, and Vormoor Bahnmann. 2012. 'Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: models and reality', *Energy & Environmental Science*, 5: 7491-507.
- Zhang, Eaton, Li, and Herman. 2007. 'Heat accumulation during high repetition rate ultrafast laser interaction: Waveguide writing in borosilicate glass', *Journal of Physics: Conference Series*, 59: 682-86.
- Zhang, Ghan. 2014. *Laser ablation*
- Zimmermann, Richter, Doring, Tunnermann, and Nolte. 2013. 'Ultrastable bonding of glass with femtosecond laser bursts', *Applied Optics*, 52: 1149-54.

Références Bibliographiques

Zimmermann, Richter, Döring, Tünnermann, and Nolte. 2013. 'Ultrastable bonding of glass with femtosecond laser bursts', *Applied Optics*, 52: 1149-54.