

---

## Ablation en régime femtoseconde

---

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

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

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

## 1.1 Absorption de l’énergie optique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

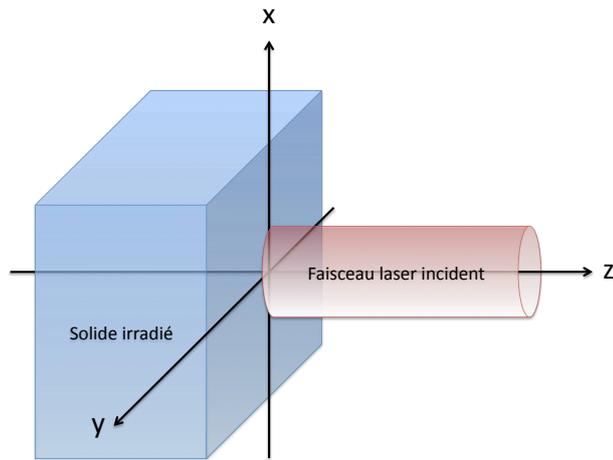


FIGURE 1.1 – Repère géométrique associé à la cible irradiée (l'origine est choisie au centre de la zone irradiée).

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

## 1.2 Découplage des électrons et du réseau

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

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

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

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

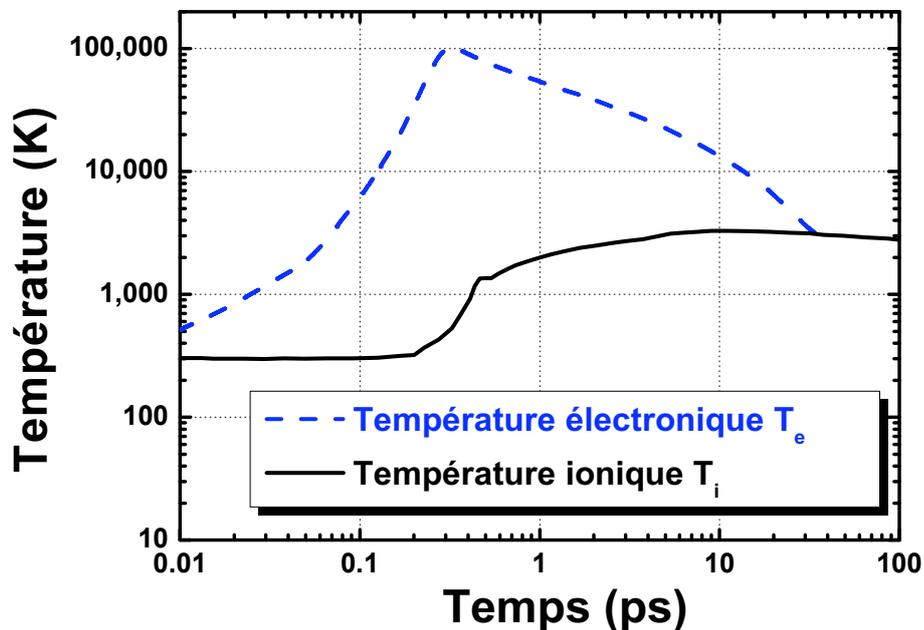


FIGURE 1.2 – Graphique extrait de [38] illustrant la simulation de l'évolution des températures électronique  $T_e$  et ionique  $T_i$  induites par une impulsion ultra-courte ( $\tau \sim 150$  fs) sur une cible de cuivre.

### 1.3 Mécanismes « non-thermiques »

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

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

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

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

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

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

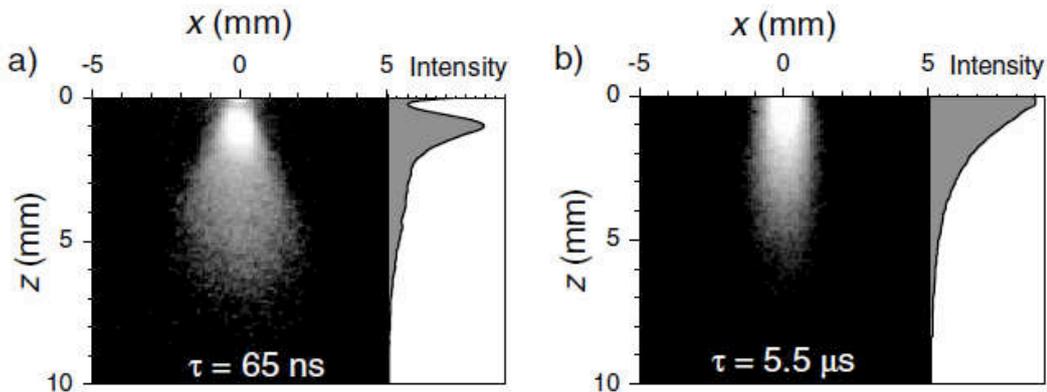


FIGURE 1.3 – Photographie du plasma d'ablation d'une cible de nickel induit par des impulsions femtosecondes de fluence laser  $0.8 \text{ J/cm}^2$  pour deux délais (65 ns à gauche et  $5.5 \mu\text{s}$  à droite) issue de [68].

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

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

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

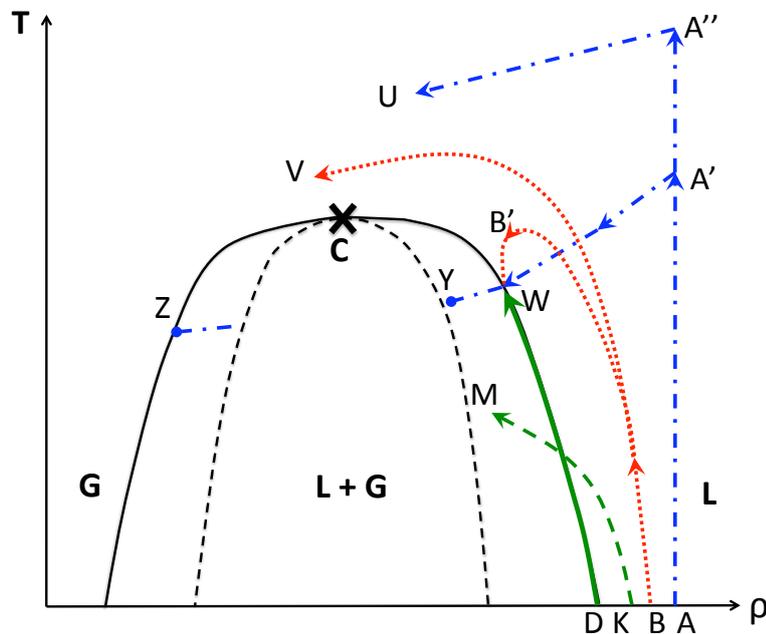


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase typique extrait de [71] avec en noir, la ligne binodale en traits pleins et la ligne spinodale en traits pointillés. Le point critique  $C$  est marqué par une croix. Les flèches représentent différentes trajectoires thermodynamiques de la matière.

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

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

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

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

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

### 1.4.1 Nucléation homogène en régime ultracourt

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

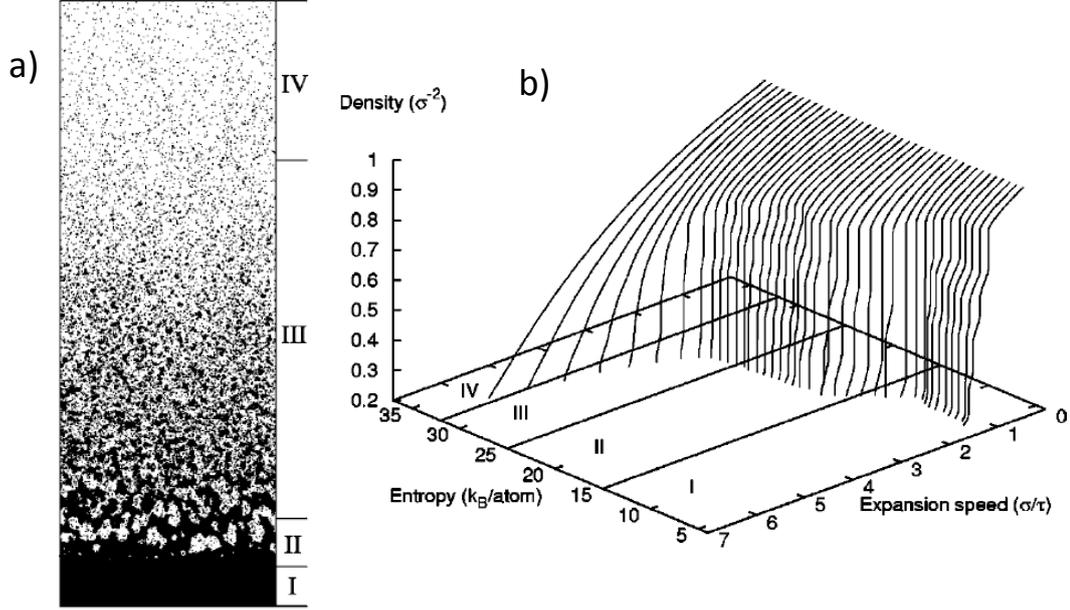


FIGURE 1.5 – (a) Résultat de la simulation de dynamique moléculaire de Perez et Lewis (extraite de [51]) avec la matière non-ablatée en I et les différents produits de l'ablation lorsque l'on s'éloigne de la surface (II, III puis IV). (b) Tracé de la vitesse d'expansion de la matière en fonction de l'entropie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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1.5 Le panache d'ablation

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

### 1.5.1 Généralités sur l'état de plasma

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1.6 Conclusion

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

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