

### 3.1 Introduction

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

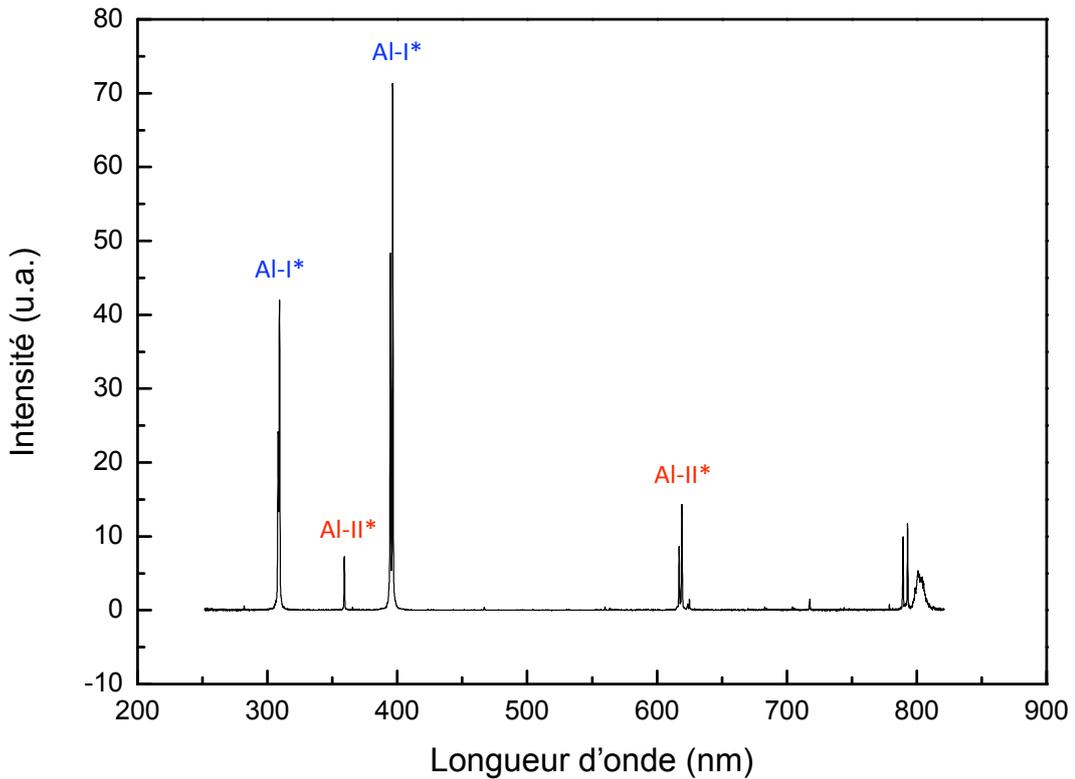


FIGURE 3.1 – Spectre typique de l'émission optique du plasma d'aluminium généré par des impulsions femtosecondes ( $\sim 150$  fs) de fluence laser  $5.8 \text{ J/cm}^2$  ( $N = 15$ ,  $t_{acq} = 100$  ns et  $\delta t = 300$  ns).

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

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

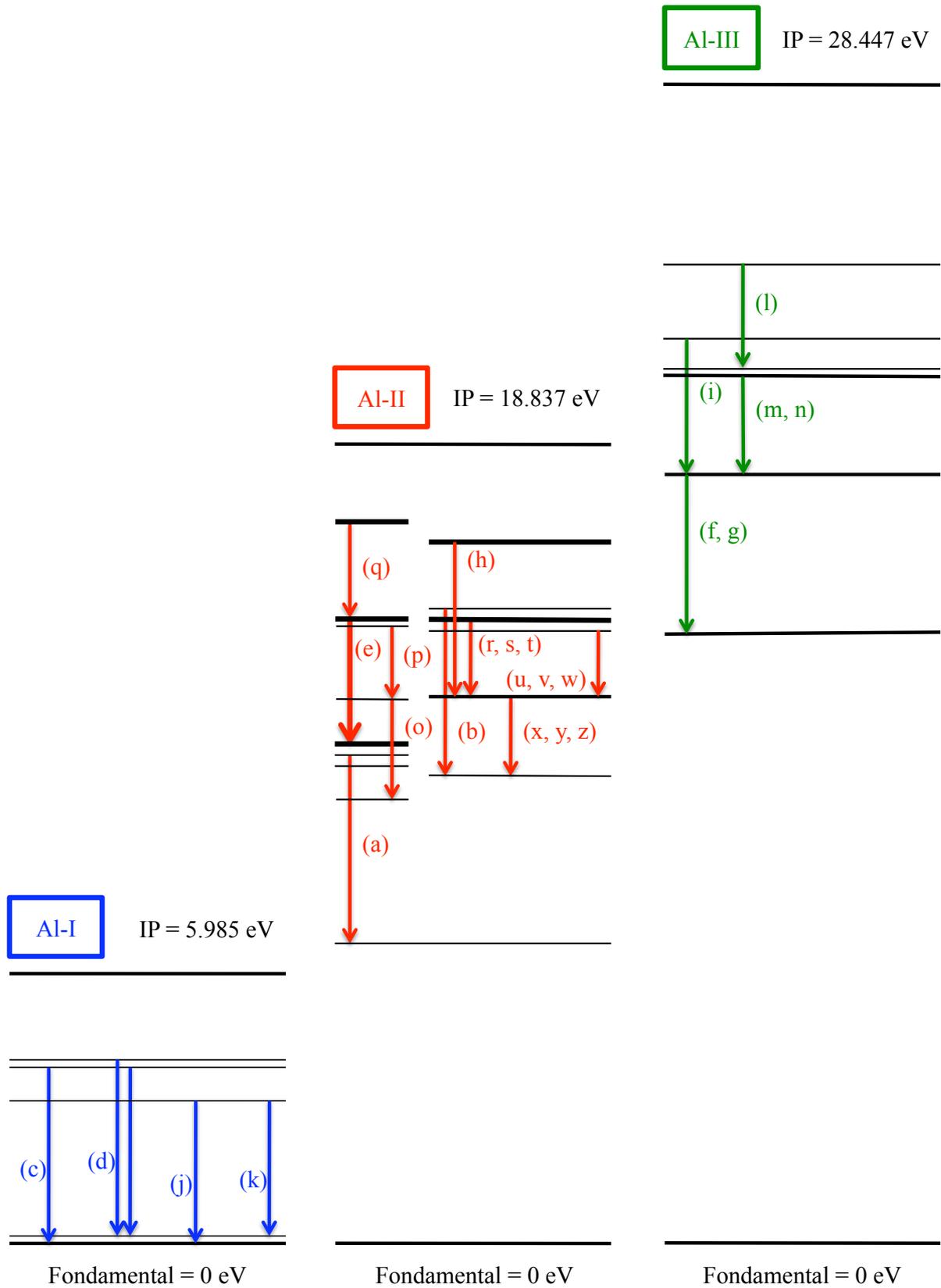


FIGURE 3.2 – Diagrammes Grotrian illustrant les transitions dont l'émission est détectée par le dispositif expérimental.

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

### 3.2.1.2 Etude métrologique des mesures spectroscopiques

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

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

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

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

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

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

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

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

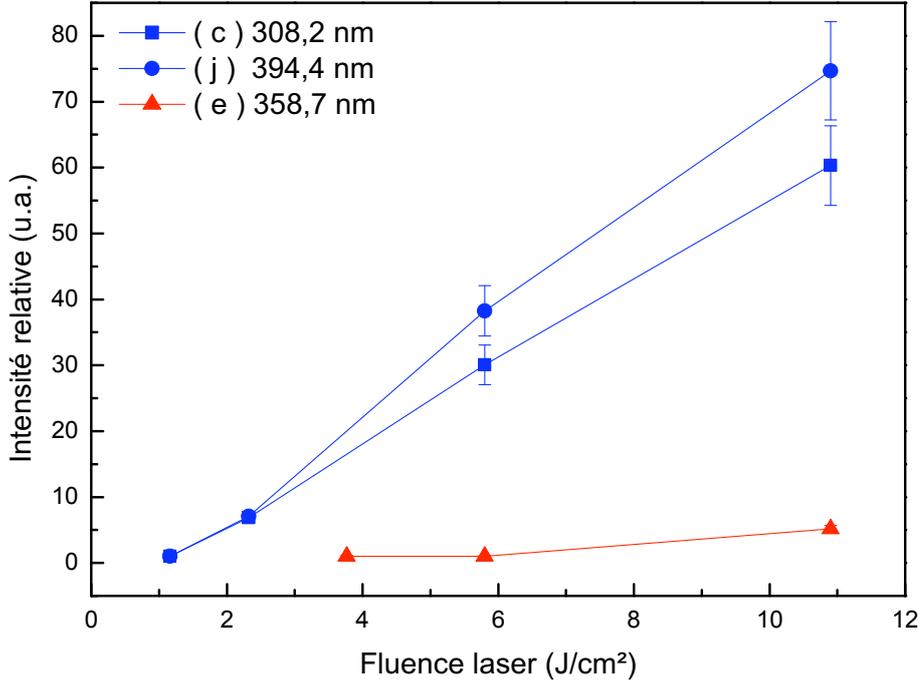


FIGURE 3.3 – Graphique représentant l'intensité normalisée des raies à 308.21 et 394.40 nm d'atomes d'aluminium neutres (c) et (j) et le groupe (e) de transitions ioniques centré à 358,7 nm en fonction de la fluence laser.

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

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

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

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

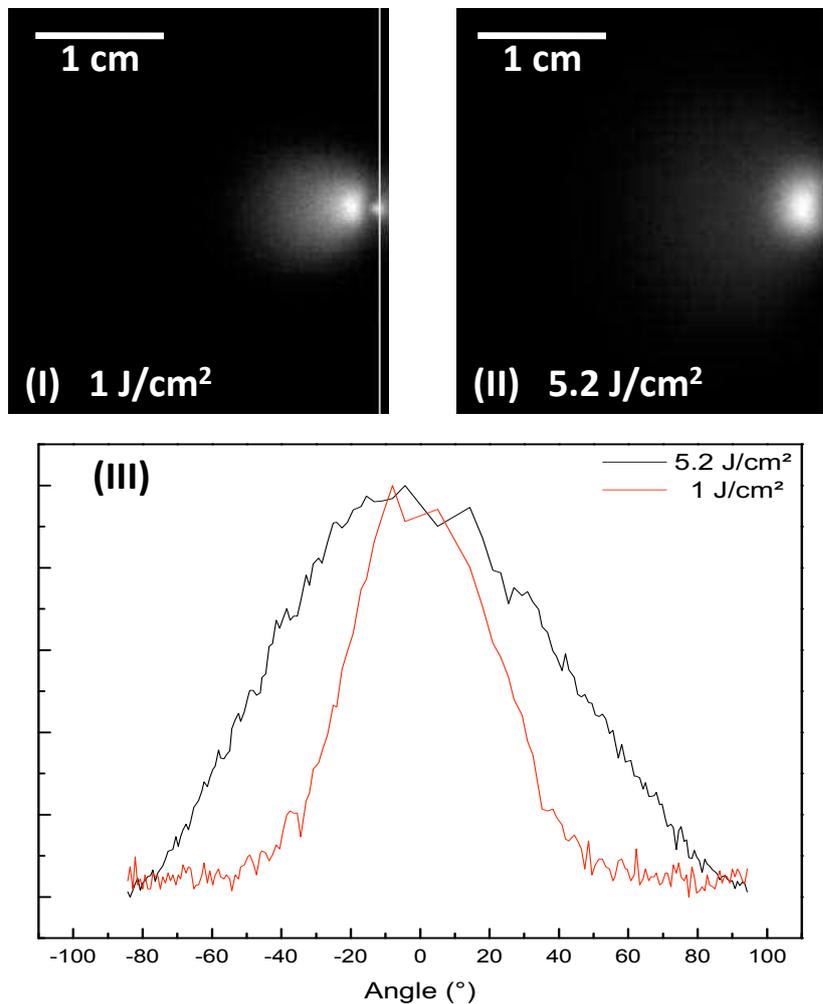


FIGURE 3.4 – (I) et (II) Photographies de l'émission optique (dans le domaine visible) du plasma 300 ns après l'irradiation pendant 100 ns avec respectivement 50 impulsions d'environ  $1 \text{ J/cm}^2$  et 10 de  $5.2 \text{ J/cm}^2$ . La position de la surface est marquée par une ligne blanche. (III)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

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

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

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

### 3.2.3 Dépôt de couches minces

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

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

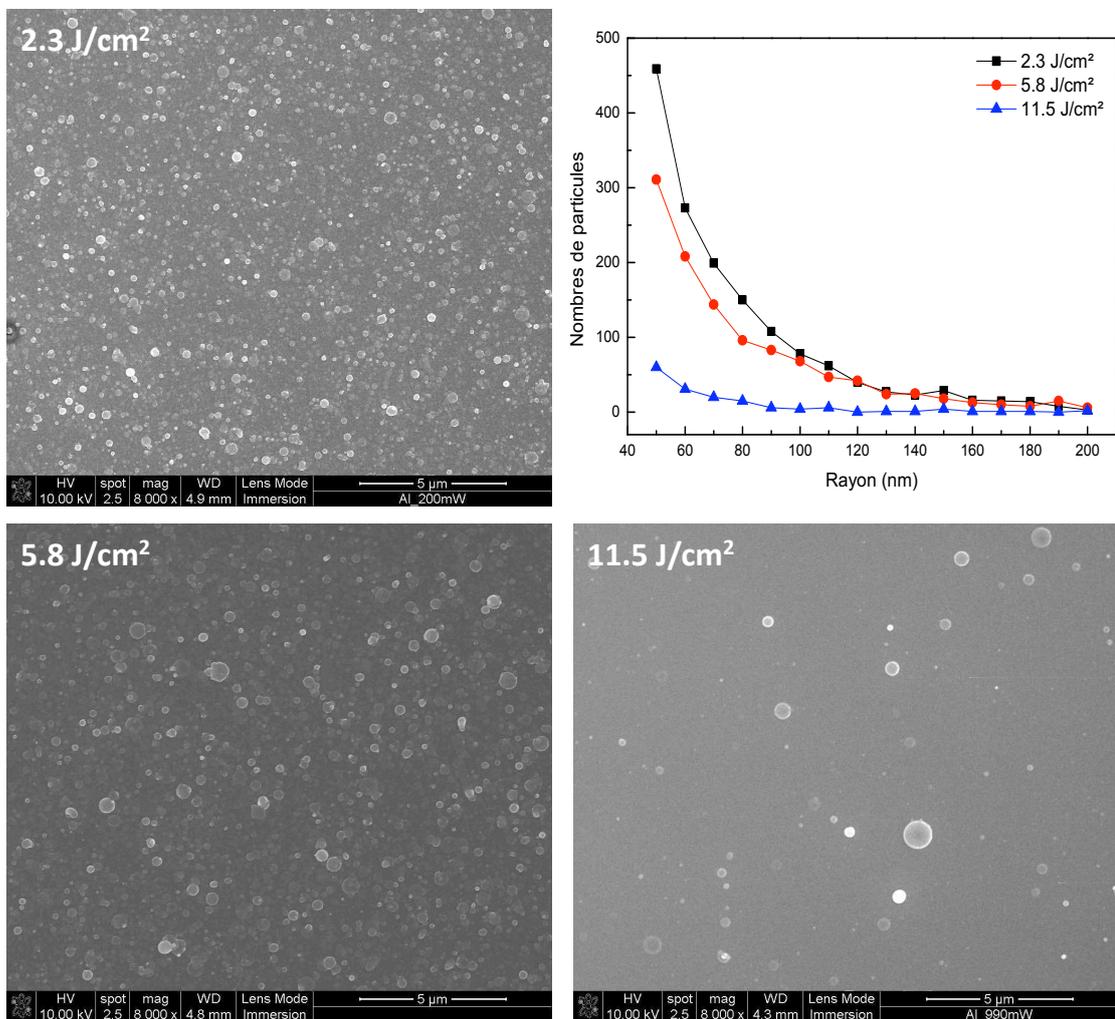


FIGURE 3.5 – Evolution de la distribution des nanoparticules en fonction de la fluence (images MEB de grossissement 8000).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

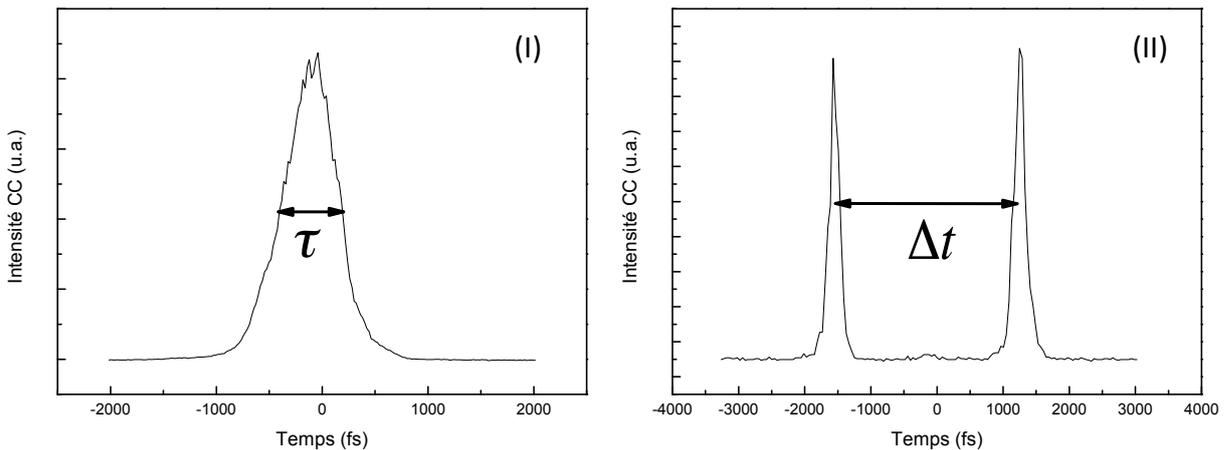


FIGURE 3.6 – Exemple d'impulsions mises en forme mesurées par cross-corrélation avec en (I) une impulsion étirée de durée  $\tau \approx 540$  fs et en (II) une double impulsion avec un délai  $\Delta t \approx 2.8$  ps.

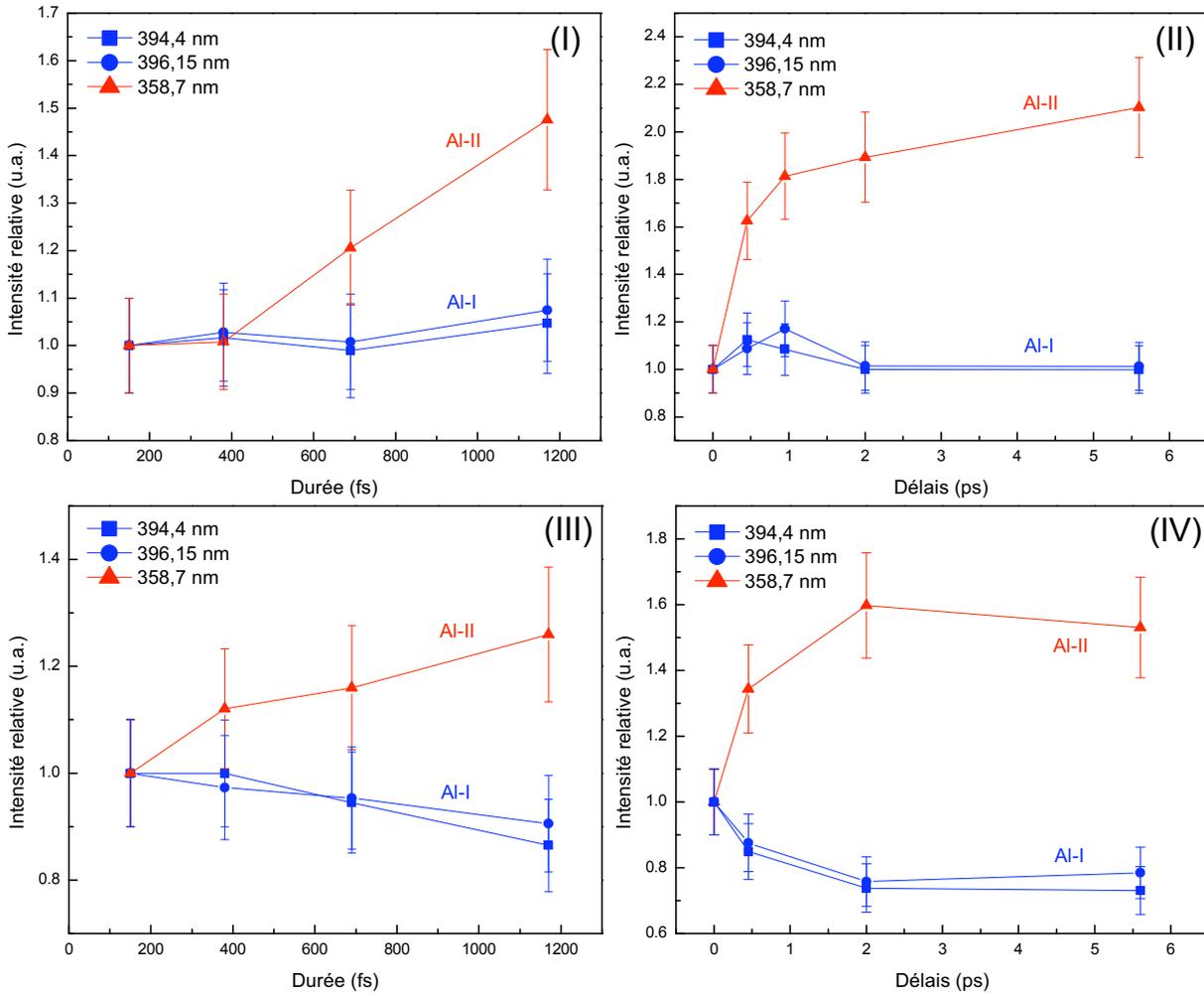


FIGURE 3.7 – Graphiques représentant l'intensité normalisée des raies (j) et (k) à 394,40 et 396,15 nm d'atomes Al-I et le groupe (e) de transitions ioniques Al-II ( $\sim 358$  nm) en fonction de la mise en forme temporelle des impulsions et de la fluence (impulsions étirées temporellement (I) à  $3.8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

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

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

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

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

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

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

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

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

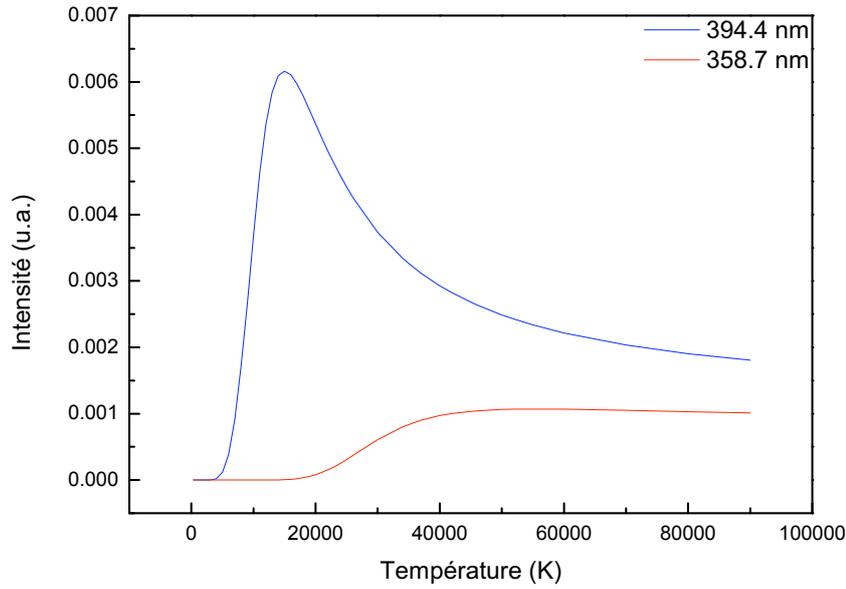


FIGURE 3.8 – Evolution de l'intensité des raies d'Al-I à 394.4 nm (j) et d'Al-II à 358.7 nm (e) en fonction de la température prédite par la loi de Boltzmann (équation 1.16).

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

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

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

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

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

#### 3.4.1 Optimisation à forte fluence laser

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

##### 3.4.1.1 Optimisation

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

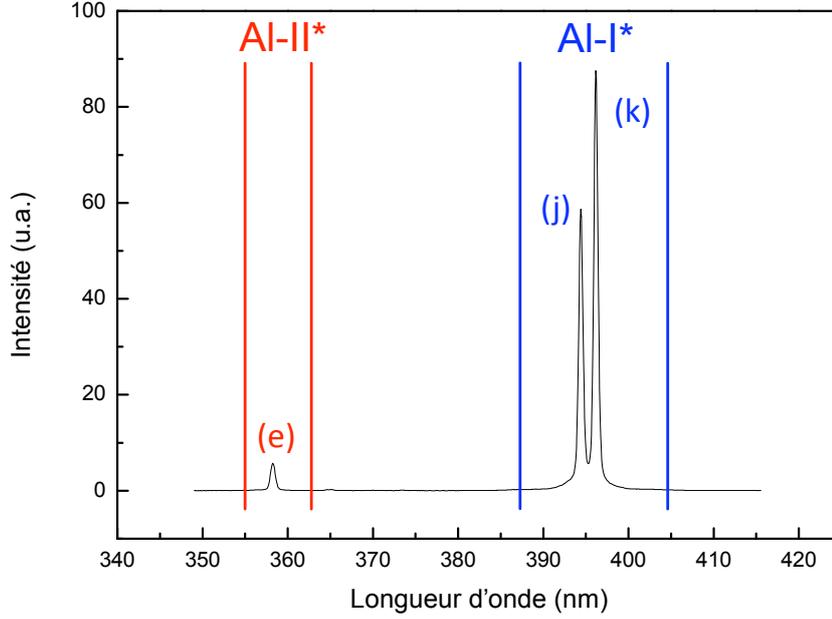


FIGURE 3.9 – Raies spectrales d’Al-I (j et k) et d’Al-II (e) utilisées pour l’optimisation ( $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$ ,  $N = 15$ ,  $t = 100 \text{ ns}$  et  $\delta t = 300 \text{ ns}$ ).

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

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

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

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

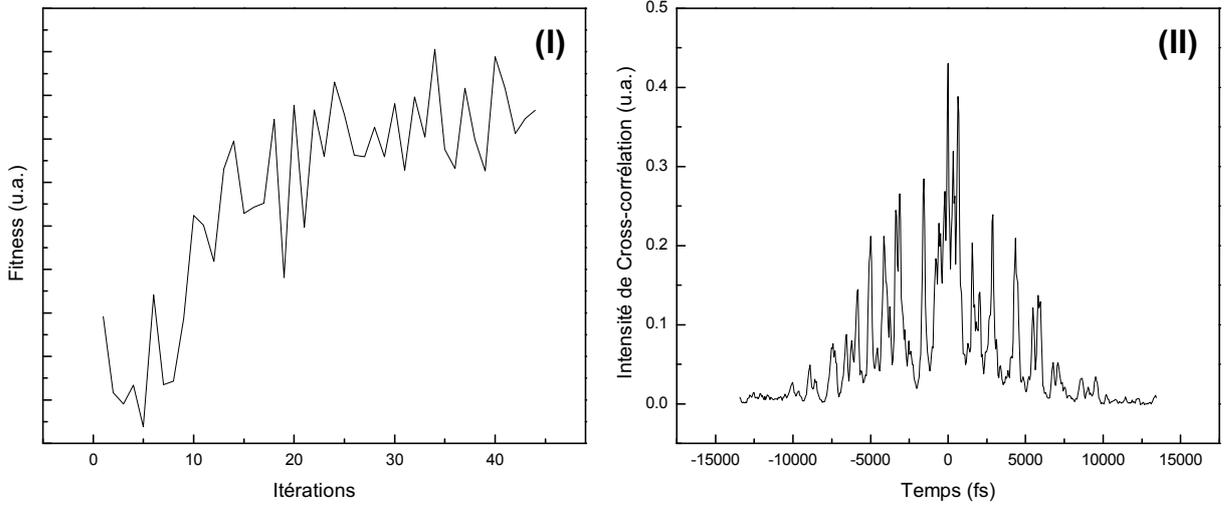


FIGURE 3.10 – (I) Evolution de la valeur du fitness pendant l'optimisation. (II) Forme temporelle des impulsions laser résultant de l'optimisation.

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

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

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

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

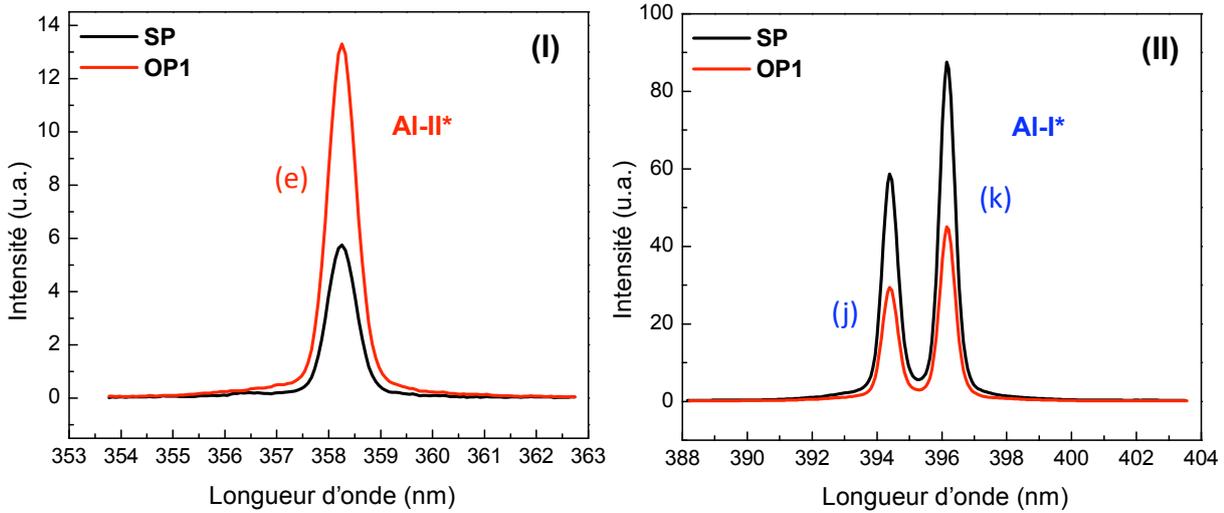


FIGURE 3.11 – Raies d'émission induites par l'impulsion femtoseconde SP et l'impulsion optimisée OP1. (I) Raies d'Al-II et (II) raies d'Al-I.

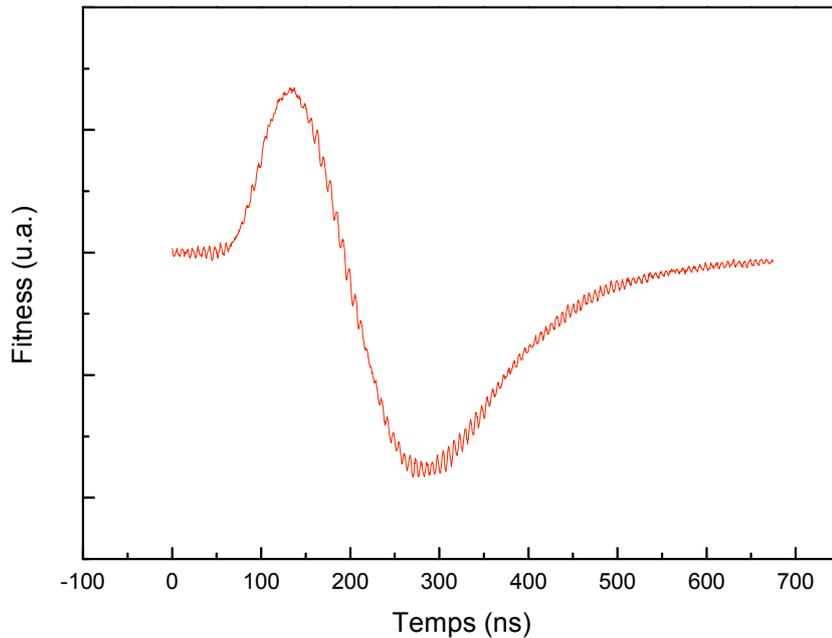


FIGURE 3.12 – Evolution temporelle de la valeur du fitness pour les impulsions optimisées OP1.

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

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

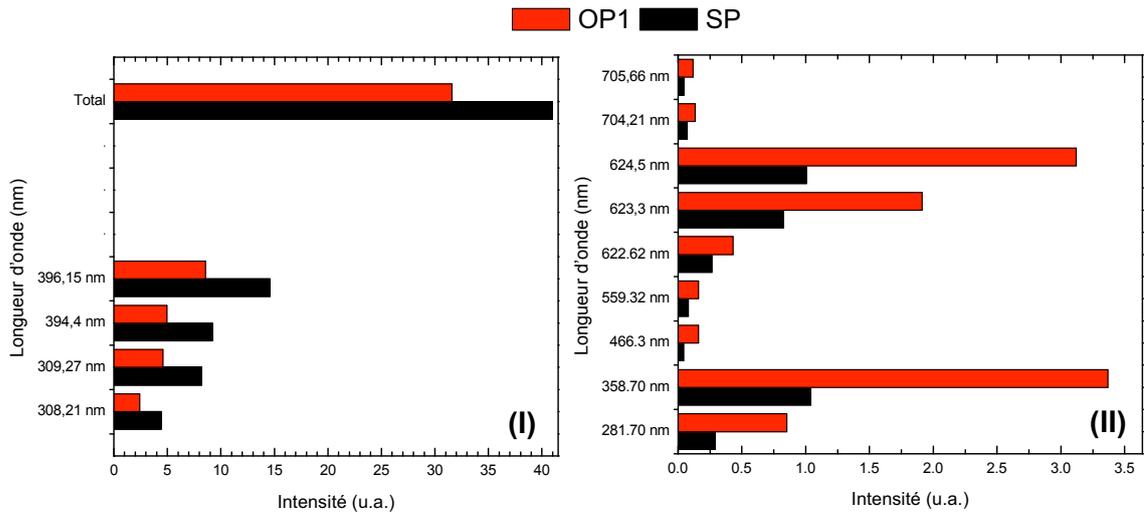


FIGURE 3.13 – Evolution de l'intensité d'émission du plasma pour les impulsions femtosecondes (SP) et les impulsions de forme temporelle optimisée (OP1). (I) Intensité totale et émission des atomes d'Al-I, et (II) raies d'Al-II .

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

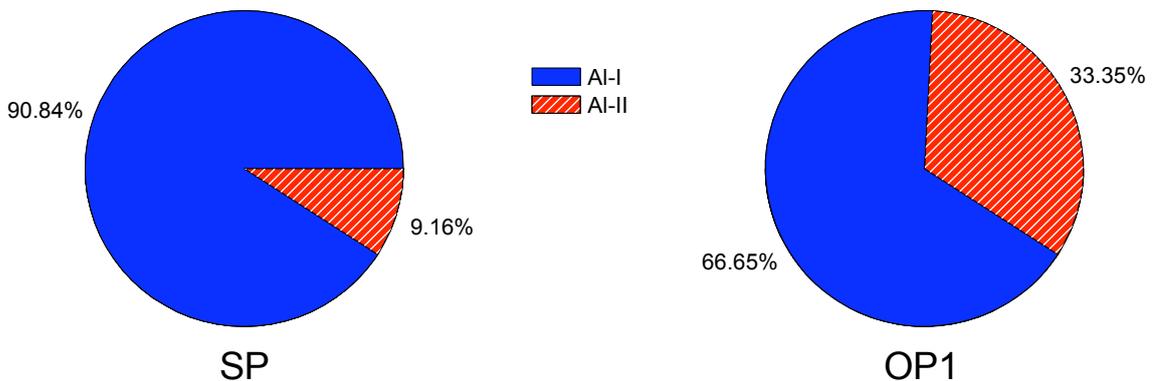


FIGURE 3.14 – Répartition de l'intensité d'émission du plasma entre les désexcitations des atomes d'aluminium neutres (Al-I) et ionisés une fois (Al-II) pour les impulsions femtosecondes (SP) et les impulsions de forme temporelle optimisée (OP1).

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

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

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

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

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

### 3.4.1.2 Analyse de la forme temporelle optimisée

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

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

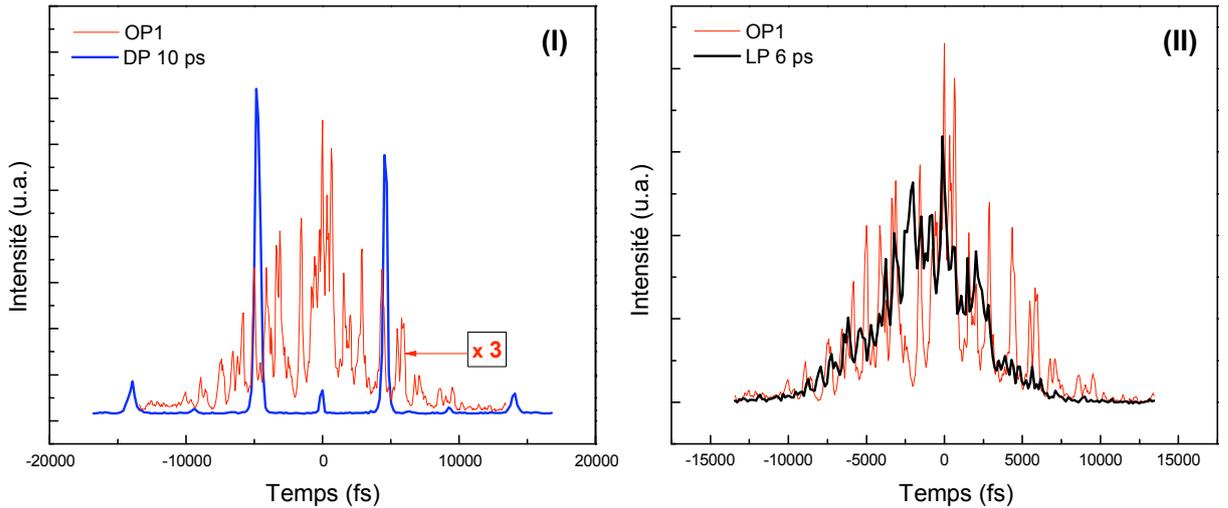


FIGURE 3.15 – Formes simplifiées extraites de la forme temporelle optimisée OP1. (I) Double impulsion avec un délai de 10 ps (le signal de OP1 est multiplié par 3). (II) Impulsion étirée de durée 6 ps.

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

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

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

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

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

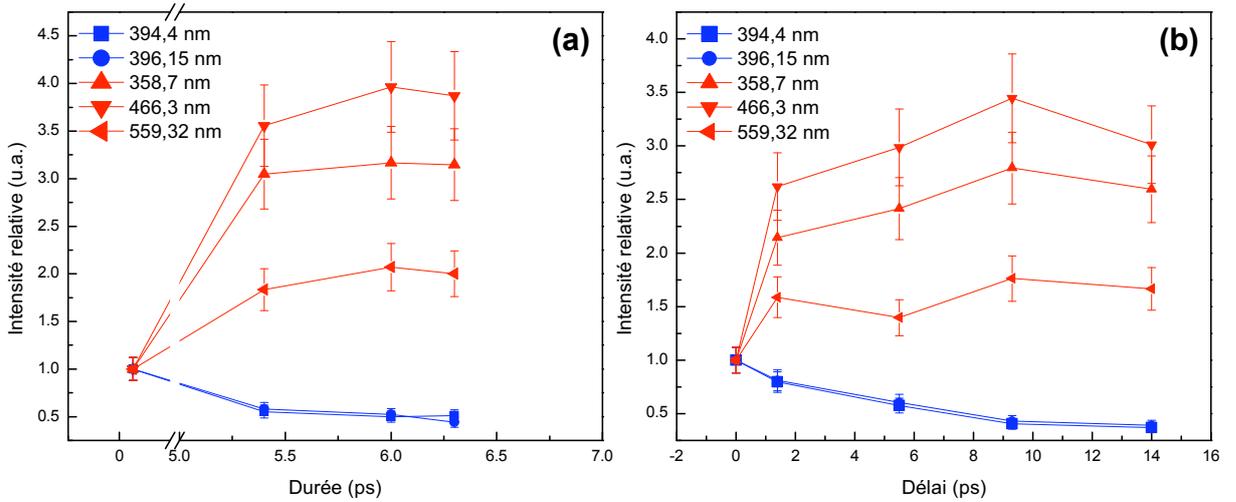


FIGURE 3.16 – Raies spectroscopiques avec extrémum pour LP (a) et DP (b).

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

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

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

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

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

### 3.4.1.3 Géométrie d'expansion du plasma

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

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

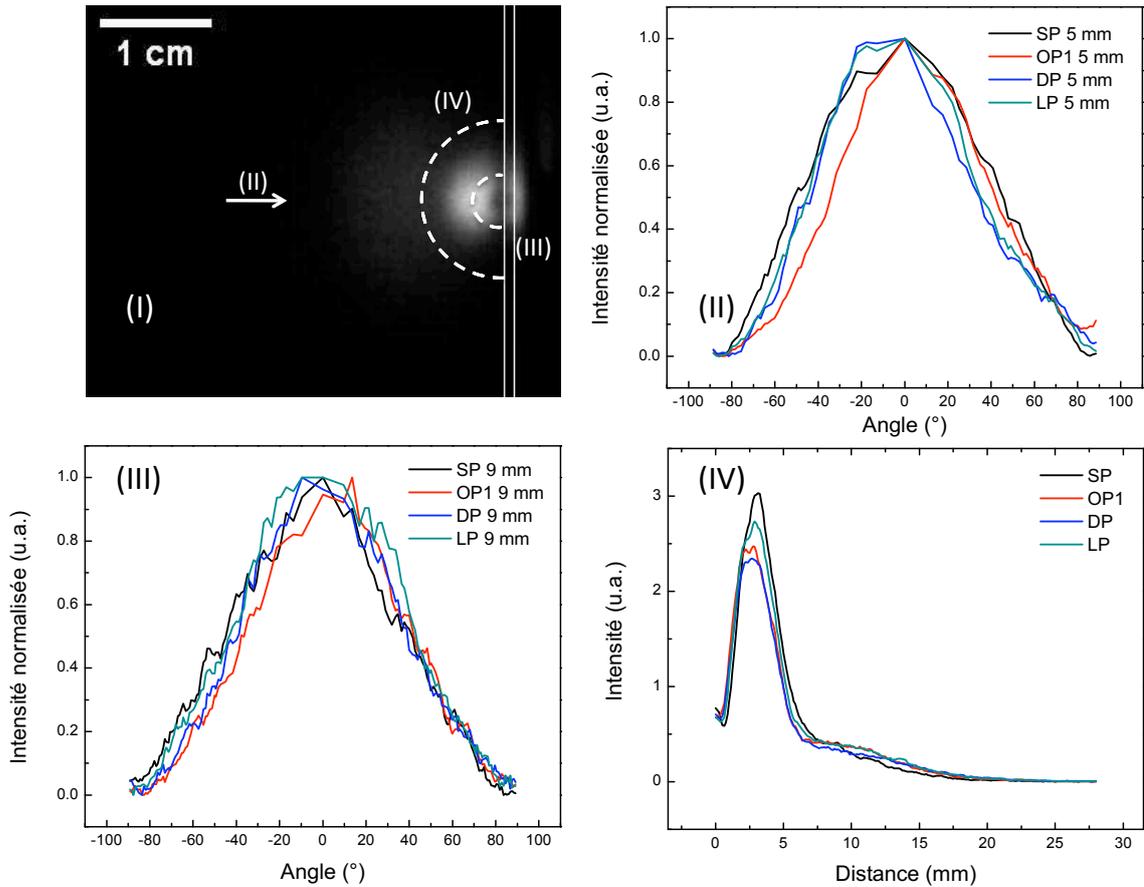


FIGURE 3.17 – (I) Photographie du plasma en UV-Visible pour une impulsion femtoseconde de type SP entre 300 et 400 ns. (II) et (III) Distributions angulaires normalisées de l'intensité à respectivement 5 et 15 mm de la surface pour les formes temporelles SP, OP1, DP et LP entre 300 et 400 ns. (IV) Distributions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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

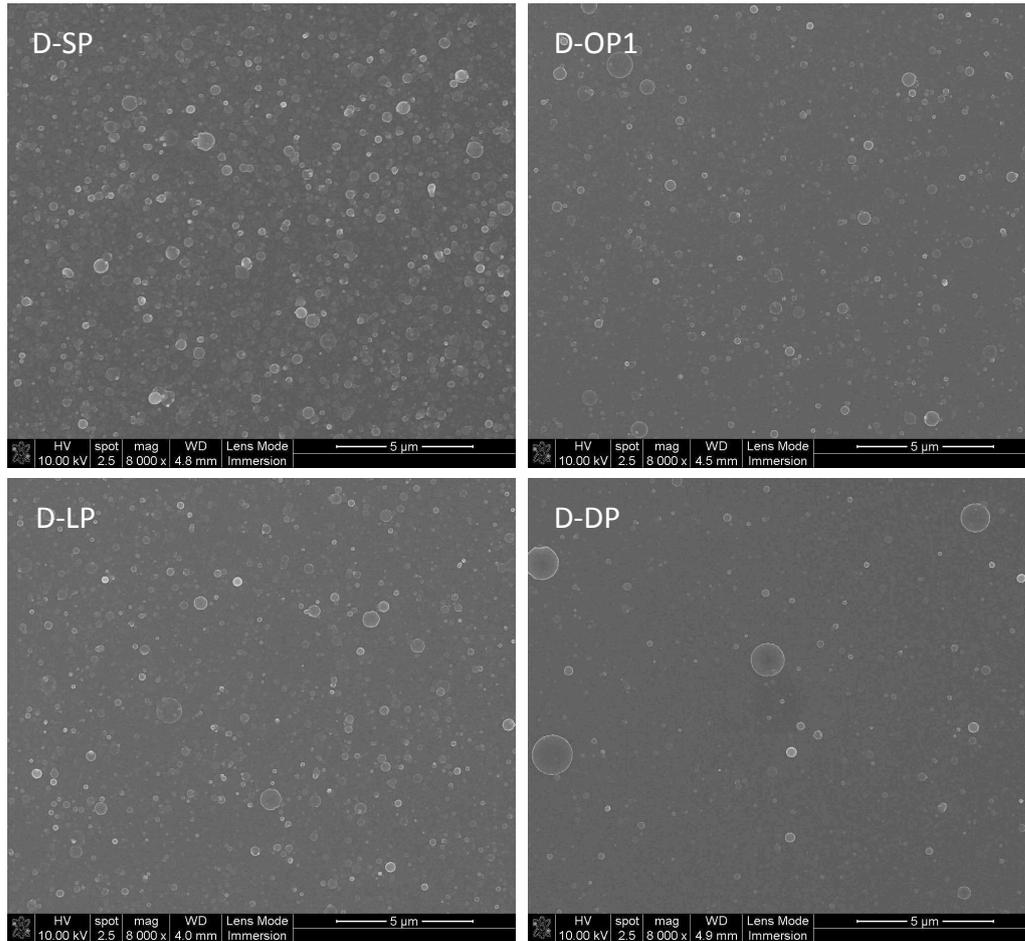


FIGURE 3.18 – Couches minces d'aluminium réalisées avec différentes impulsions laser : femto-seconde SP, optimisée OP1, étirée de durée 6 ps LP et double pulse avec un délai de 10 ps DP (grossissement 8000).

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

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

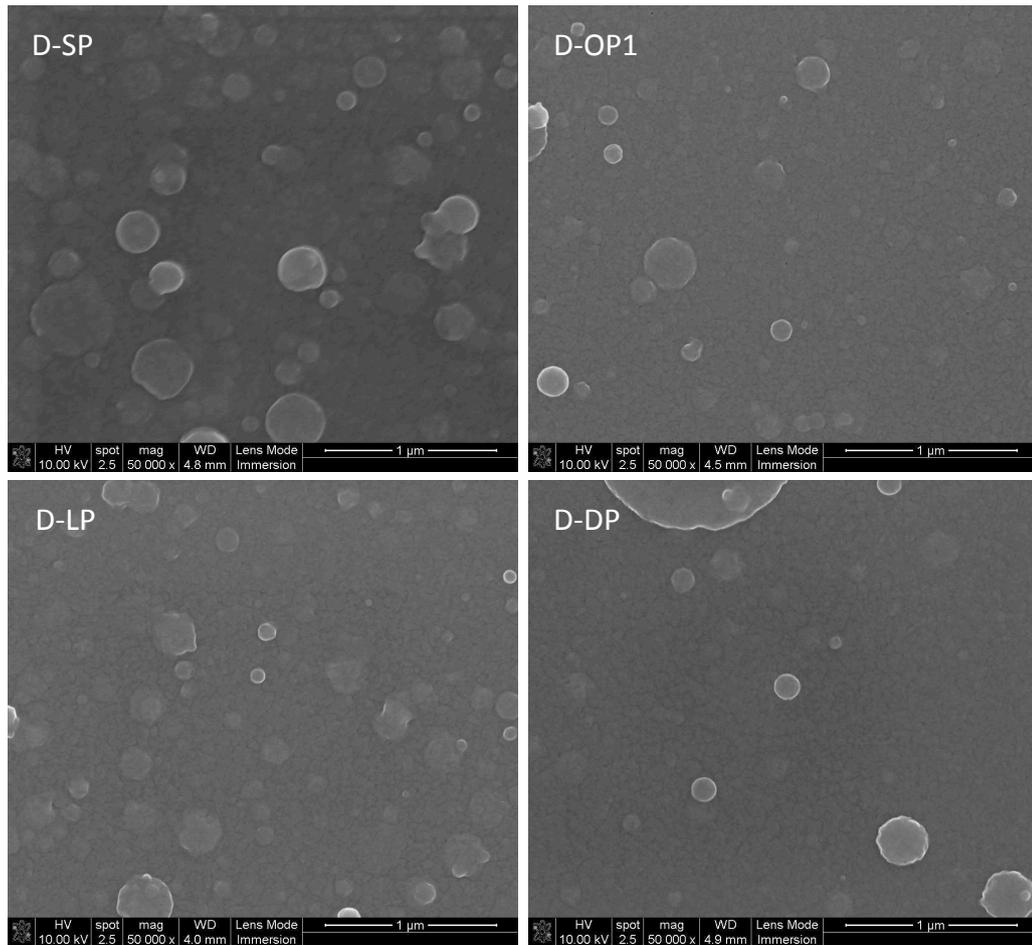


FIGURE 3.19 – Couches minces d'aluminium réalisées avec différentes impulsions laser : femto-seconde SP, optimisée OP1, étirée de durée 6 ps LP et double pulse avec un délai de 10 ps DP (grossissement 50000).

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

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

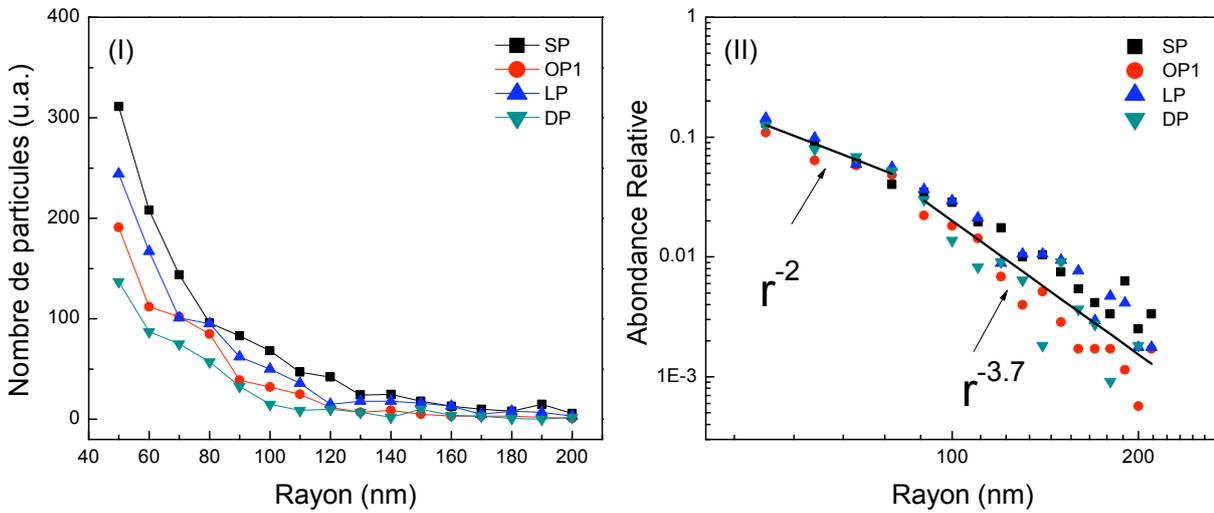


FIGURE 3.20 – (I) Distributions des particules en fonction de leur rayon pour les impulsions SP, OP1, DP et LP. (II) Abondance relative des nanoparticules en fonction du rayon en échelle logarithmique pour les différentes formes temporelles.

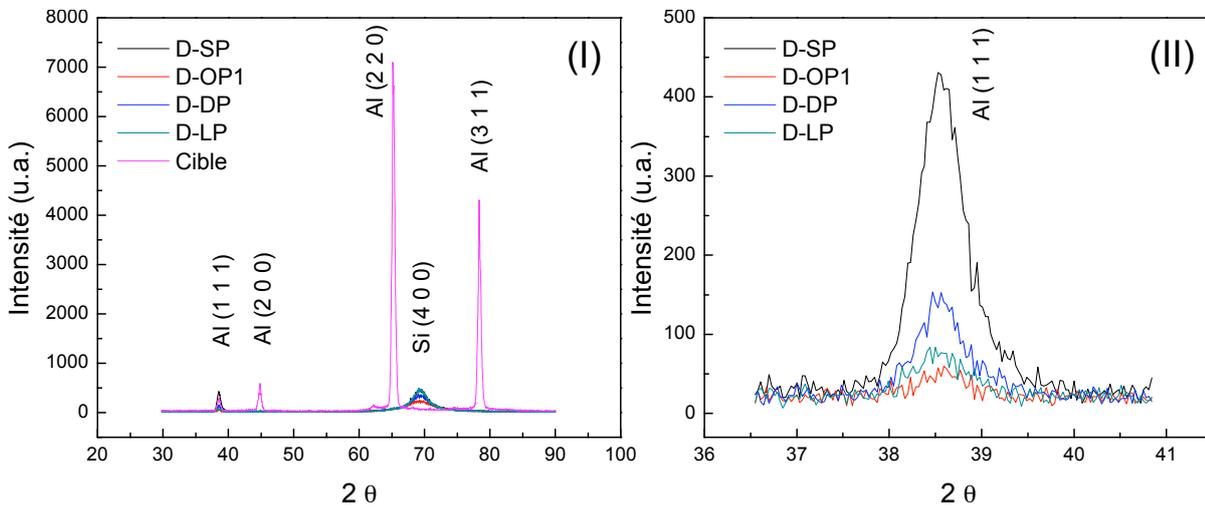


FIGURE 3.21 – (I) Comparaison des diffractogrammes de rayons X de la cible d'aluminium et des dépôts D-SP, D-OP1, D-DP et D-LP élaborés avec les impulsions laser de formes temporelles SP, OP1, DP et LP. (II) Diffractogrammes de rayons X des dépôts D-SP, D-OP1, D-DP et D-LP « zoomés » sur le pic de diffraction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

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

### 3.4.1.5 Simulations et discussion

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

#### Trajectoires thermodynamiques :

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

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

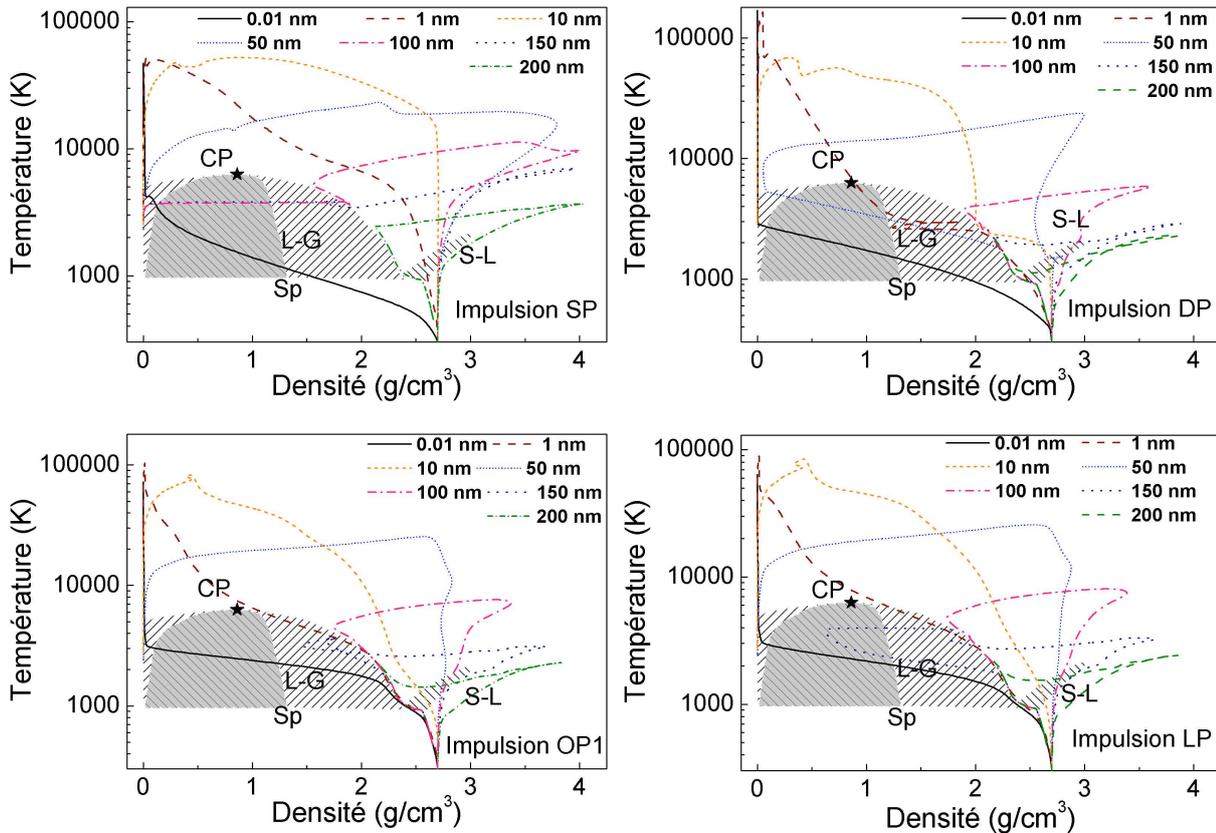


FIGURE 3.22 – Trajectoires thermodynamiques de la matière en fonction de la profondeur initiale dans des diagrammes Densité-Température pour les quatre formes temporelles étudiées SP, OP1, LP et DP. Le point critique CP est repéré par une étoile. Les parties hachurées indiquent les zones de coexistence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

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

s'étendant encore.

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut alors écrire la densité électronique :

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

et obtenir la densité d'atomes ionisés une fois :

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

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

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

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

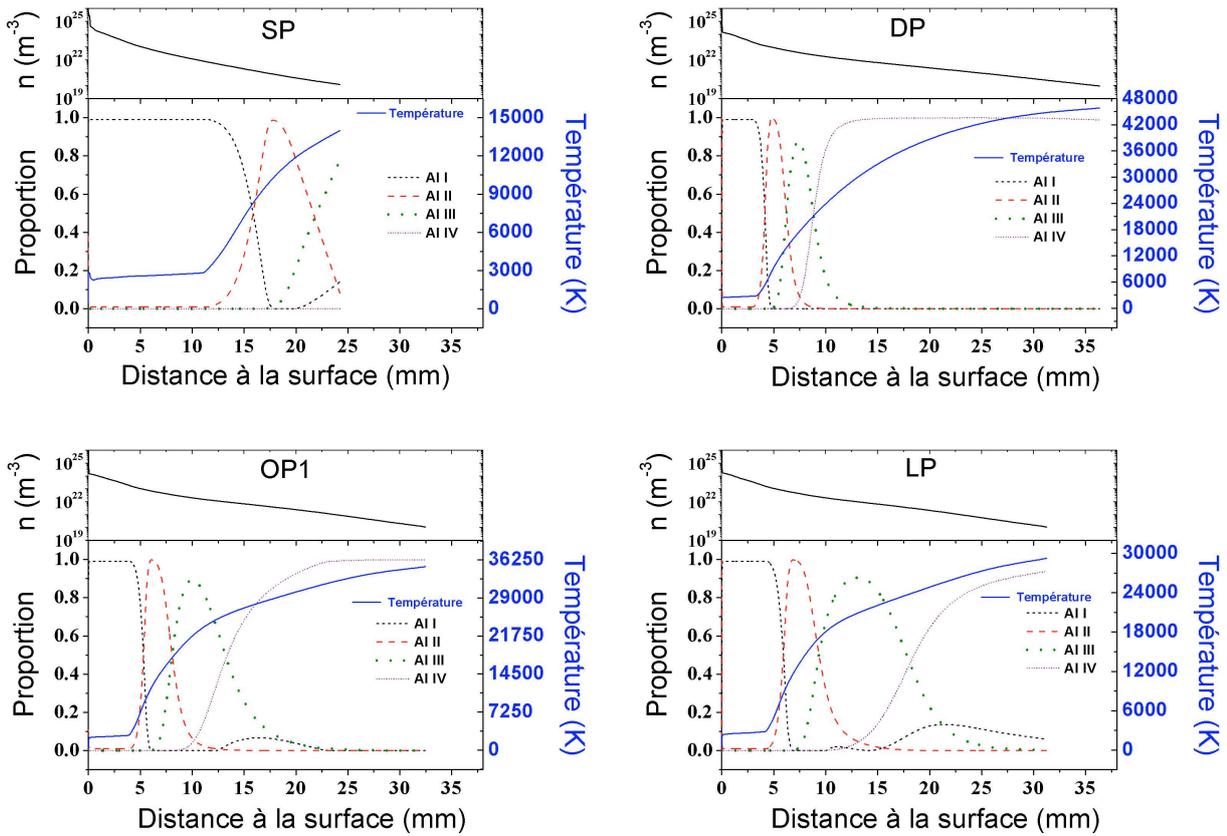


FIGURE 3.23 – Distributions spatiales de la densité atomique, de la température et de la proportion des atomes neutres et des ions simulées à 250 ns pour les quatre formes temporelles étudiées SP, OP1, LP et DP.

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

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

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

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

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

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

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

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

### **Formation des nanoparticules :**

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

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

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

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

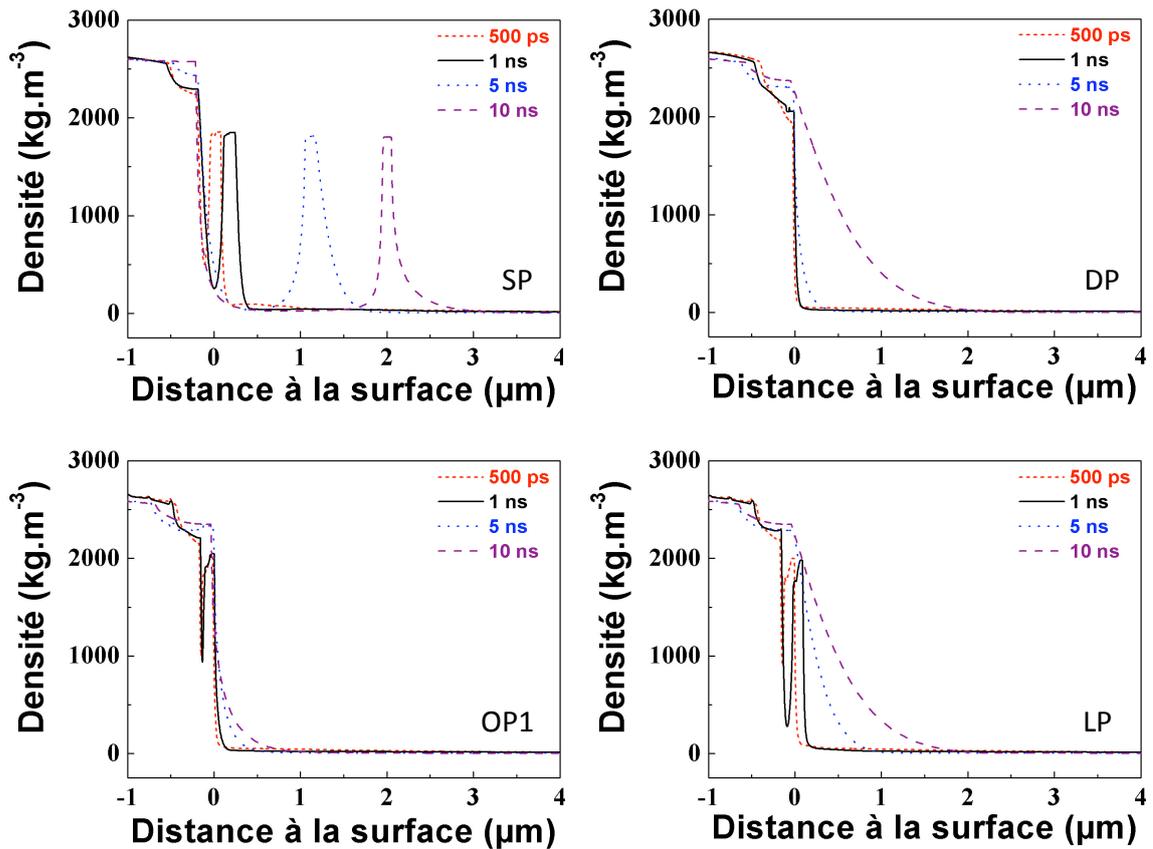


FIGURE 3.24 – Simulation de l'évolution de la densité en fonction du temps pour les distributions temporelles d'énergie SP, OP, LP et DP.

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

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

### 3.4.1.6 Conclusion

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

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

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

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

### 3.4.2 Optimisation à faible fluence

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

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

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

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

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

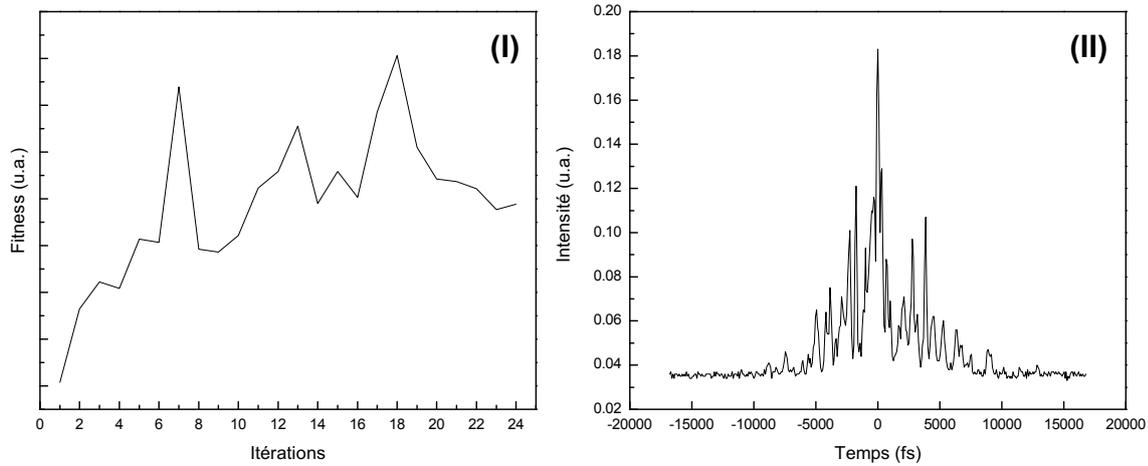


FIGURE 3.25 – (I) Evolution de la valeur du fitness pendant l'optimisation. (II) Forme temporelle OP2 des impulsions laser résultant de l'optimisation.

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

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

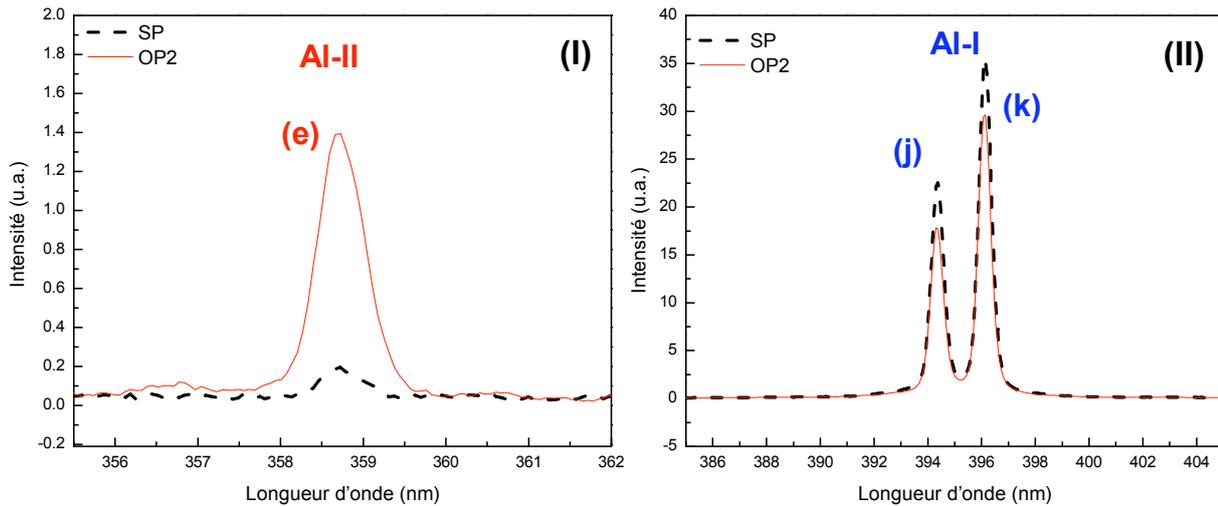


FIGURE 3.26 – Raies d'émission induites par l'impulsion femtoseconde (SP en noir) et l'impulsion optimisée (OP2 en rouge). (I) Raies d'Al-II et (II) raies d'Al-I.

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

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

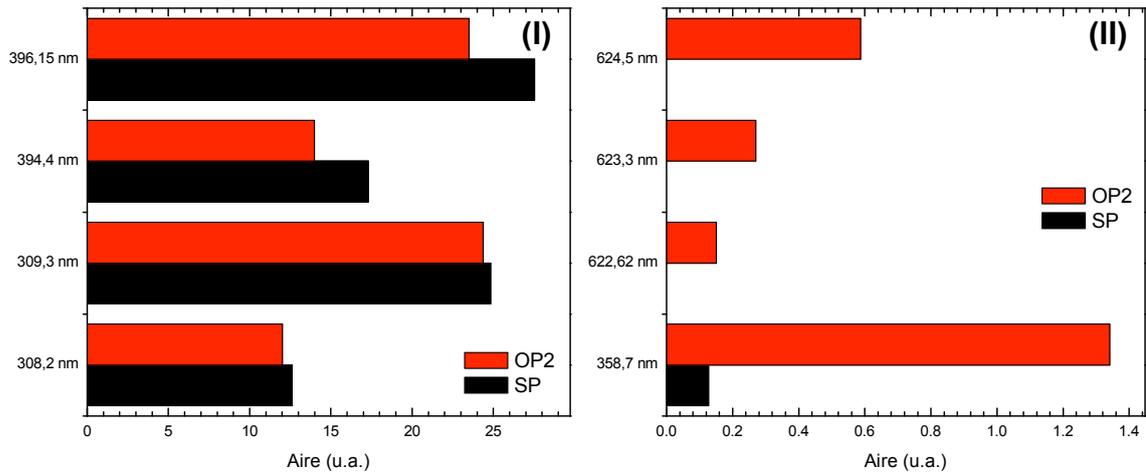


FIGURE 3.27 – Evolution de l'intensité des raies visibles pour l'émission du plasma généré par les impulsions femtosecondes (SP) et par les impulsions optimisées (OP2). (I) Raies de desexcitations d'Al-I. (II) Raies de transitions d'Al-II.

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

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

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

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

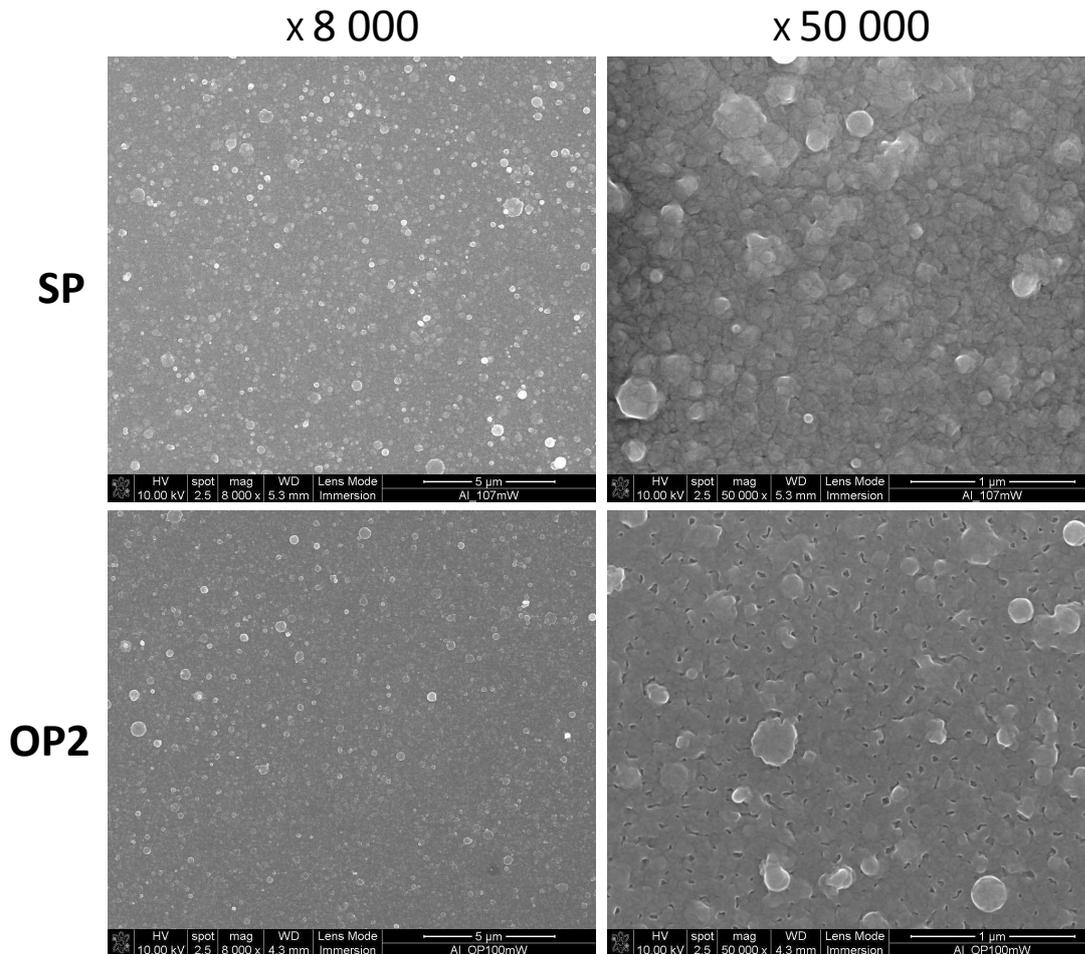


FIGURE 3.28 – Couches minces générées par les impulsions femtosecondes (SP) et par les impulsions optimisées (OP2) pour deux grossissements différents. A gauche, 8000. A droite, 50000.

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

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

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

### 3.5.1 Résultats expérimentaux

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

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

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

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

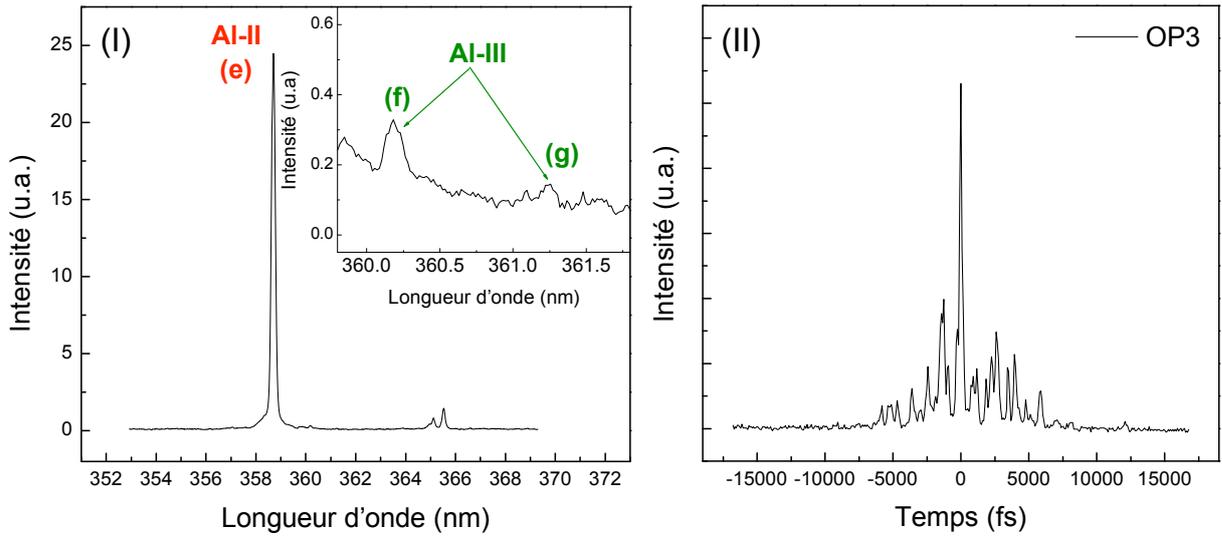


FIGURE 3.29 – (I) Raies spectroscopiques utilisées pour l'optimisation obtenues pour des impulsions femtosecondes non mises en forme. Dans l'encart, grossissement des raies d'Al-III. (II) Forme temporelle de l'impulsion la mieux adaptée à la contrainte d'optimisation OP3.

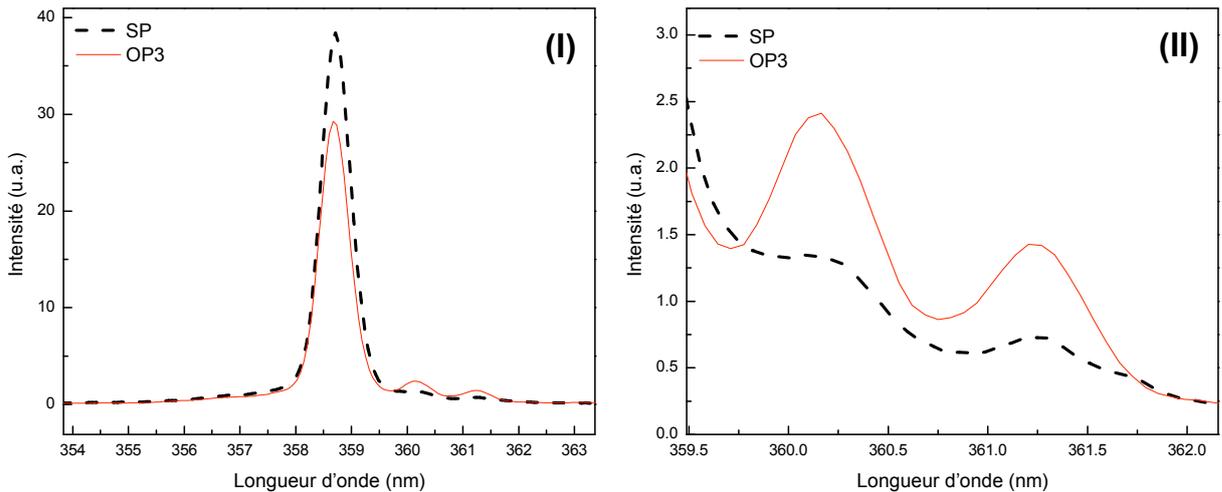


FIGURE 3.30 – (I) Raies d'émissions d'Al-II à 358.7 (e), doublet à 360.16 et 360.19 (f) et raie à 361.19 nm (g) d'Al-III en fonction de la distribution temporelle (femtoseconde SP et forme optimisée OP3). (II) Grossissement sur les deux raies (f) et (g) d'Al-III.

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

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

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

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

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

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

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

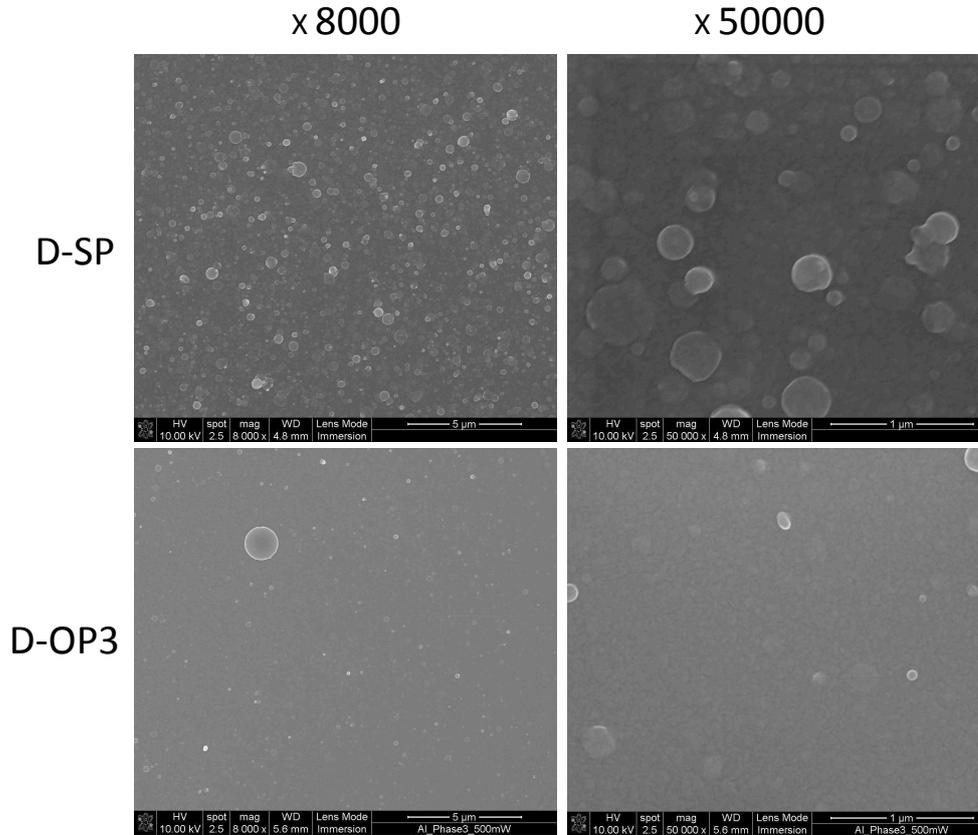


FIGURE 3.31 – Couches minces produites avec des impulsions de fluence laser  $F = 5.8 \text{ J/cm}^2$  non mises en forme (SP), et avec la distribution temporelle optimisée (OP3) pour des grossissements de 8000 et 50000.

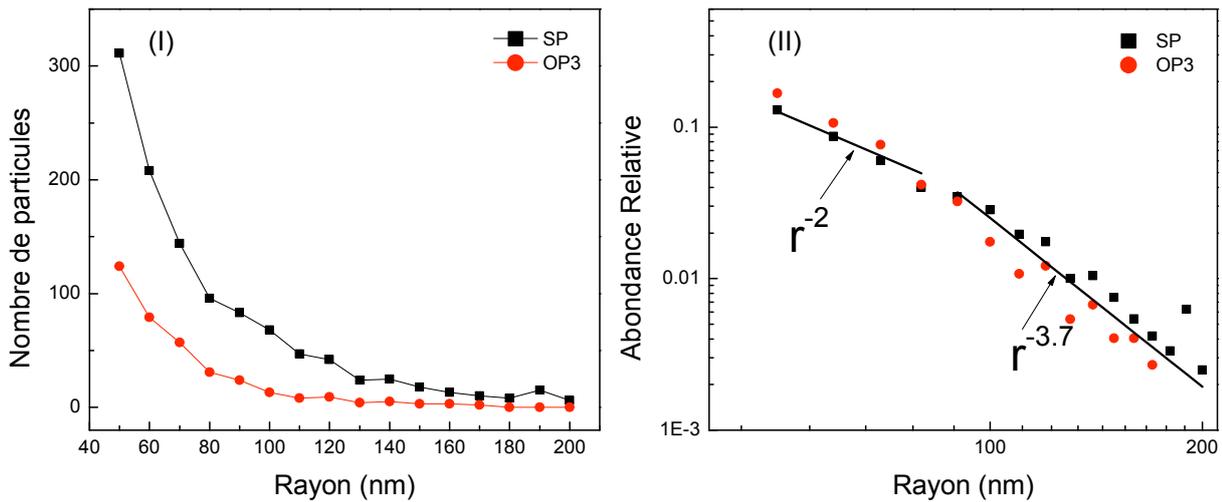


FIGURE 3.32 – (I) Distributions de tailles des nanoparticules à la surface des films produits par les impulsions SP et OP3. (II) Abondance relative des nanoparticules en fonction du rayon en échelle logarithmique pour les deux formes temporelles.

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

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

### 3.5.2 Simulation et discussion

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

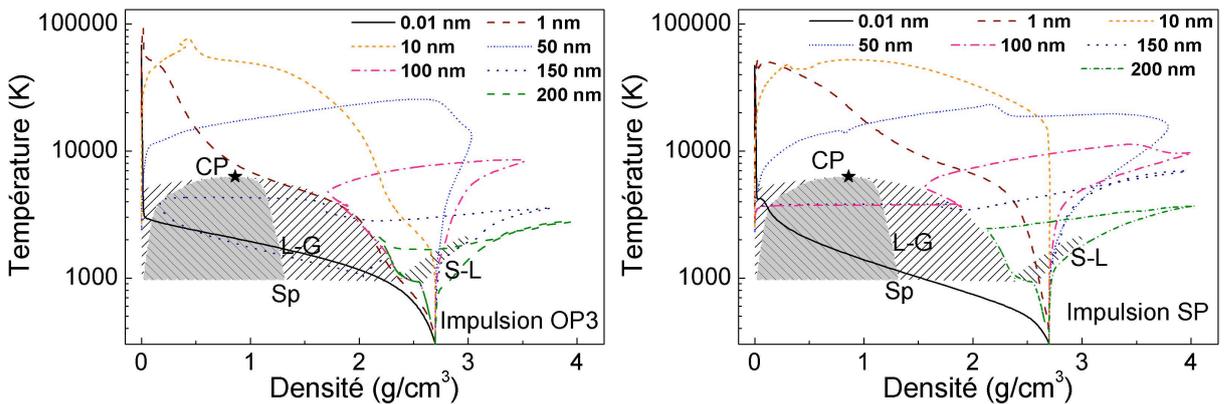


FIGURE 3.33 – Trajectoires thermodynamiques de la matière en fonction de la profondeur initiale dans des diagrammes Densité-Température induites par l'impulsion optimisée OP3 et l'impulsion femtoseconde SP. Le point critique CP est repéré par une étoile. Les parties hachurées indiquent les zones de coexistence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

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

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

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

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

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

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

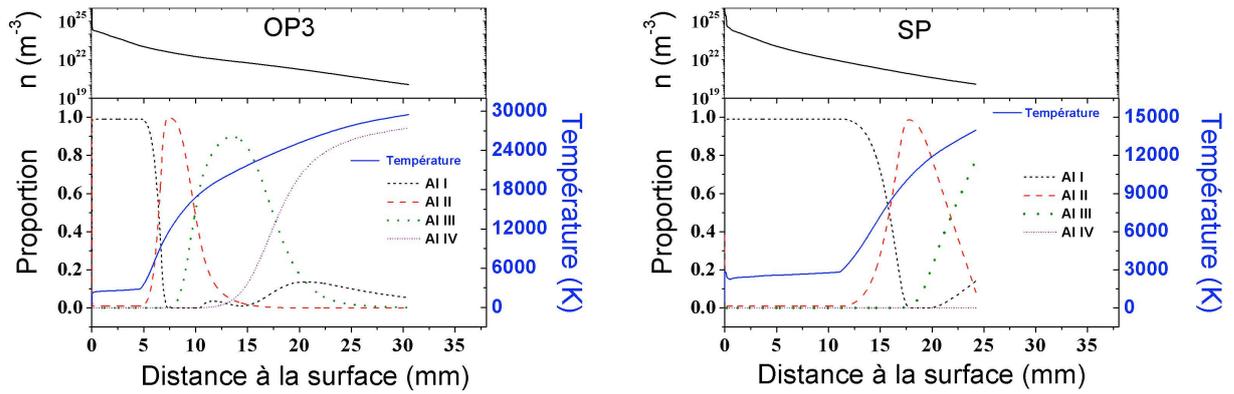


FIGURE 3.34 – Profils spatiaux de la densité atomique, de la température et des proportions des atomes dans les différents états d’ionisation induits par l’impulsion optimisée OP3 et l’impulsion femtoseconde SP à 250 ns après l’impact laser.

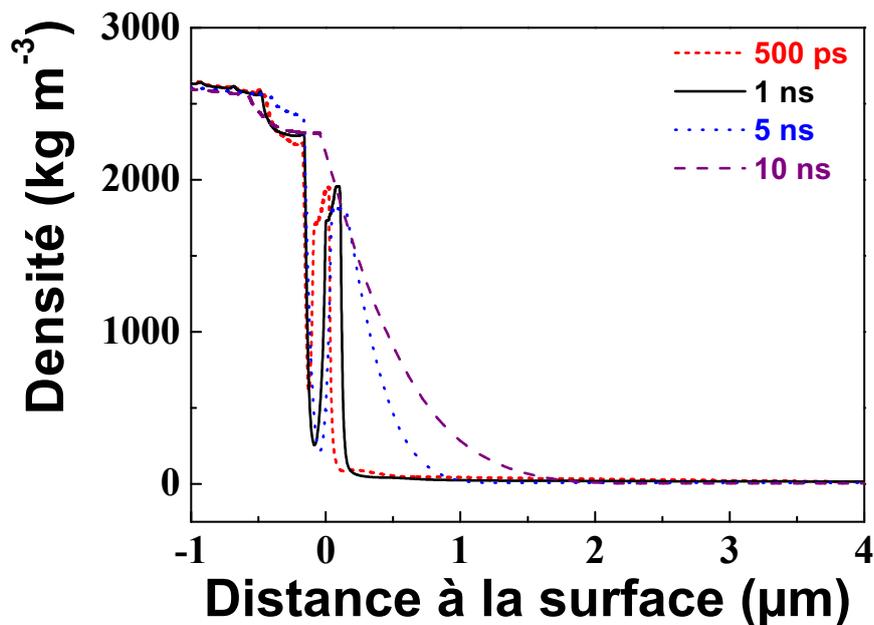


FIGURE 3.35 – Profil spatial de la densité en fonction du temps pour l’impulsion optimisée OP3 et l’impulsion femtoseconde SP.

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

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

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

### 3.5.3 Conclusion

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

### 3.6 Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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