

### 4.1 Introduction

Après avoir étudié au cours du chapitre précédent la réponse de l'émission optique d'un panache d'ablation d'aluminium à la mise en forme temporelle des impulsions laser, nous allons nous intéresser maintenant au comportement d'un alliage de cuivre et de zinc, le laiton. L'étude de ce type de matériau est plus complexe à mener que celle d'un métal théoriquement bien compris comme l'aluminium. Néanmoins les applications pratiques de la maîtrise de l'ablation laser de matériaux composés et des phénomènes qui y sont associés sont considérablement plus étendus. En plus de tenter d'induire des modifications de l'excitation du plasma par la mise en forme temporelle des impulsions comme nous l'avons fait sur l'aluminium (chapitre précédent), il est envisageable de maîtriser les proportions ablatées de chacun des deux éléments composants l'alliage. Le laiton est un matériau adapté à ce type d'investigations car les températures de fusion et de vaporisation, ainsi que les potentiels d'ionisation du cuivre et du zinc sont différents (ces caractéristiques sont rappelées dans la table 4.1). De plus, l'étude de l'ablation de matériaux métalliques composés fait l'objet d'un nombre important de publication permettant d'intégrer notre étude dans un cadre bibliographique étendu. Par ailleurs, le cuivre et le zinc présentent des raies d'émission spectroscopiques dans la même plage de longueur d'onde et pouvant être résolues spectralement par notre dispositif expérimental.

L'étude du panache d'ablation induit par laser sur les alliages métalliques est de première importance pour l'étude de la composition chimique d'échantillons par analyse spectroscopique de l'émission optique du plasma (LIBS) comme en archéologie [143, 144] ou dans la restauration d'oeuvres d'art [145, 146]. L'utilisation de l'ablation laser pour l'analyse élémentaire d'échantillons s'avère de même très féconde dans les situations où le matériau à étudier est difficilement accessible [147]. Dans ce cadre, l'utilisation des impulsions laser femtosecondes ouvre

	<b>Matériau</b>	
	Cuivre	Zinc
<b>Température de fusion</b>	1358 K	693 K
<b>Température de vaporisation</b>	2840 K	1180 K
<b>Potentiel de 1<sup>ère</sup> ionisation</b>	7.73 eV	9.39 eV
<b>Potentiel de 2<sup>nde</sup> ionisation</b>	20.29 eV	27.36 eV

TABLE 4.1 – Températures de fusion, de vaporisation et potentiels d'ionisation du cuivre et du zinc.

de nombreuses perspectives en vertu de la faible extension de la zone affectée thermiquement par l'irradiation. L'étude de matériau composés en partie de zinc, comme le bronze, à partir du plasma d'ablation est reportée dans plusieurs publications récentes [146, 148] avec en particulier la comparaison de l'ablation induite par des impulsions laser de durées nanosecondes et femtosecondes. De plus, l'optimisation du procédé de LIBS a été démontrée en employant des impulsions femtosecondes pour l'ablation puis en réalisant une post-irradiation du plasma parallèlement à la surface avec des impulsions nanosecondes [149]. Dernièrement, la formation de nanoparticules à partir de l'ablation laser en régime femtoseconde de  $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$  a été étudiée [150]. L'ablation laser du laiton (CuZn) a été explorée, dans l'optique de l'analyse élémentaire des échantillons, tant par l'analyse de l'émission optique du panache d'ablation [151] que par des méthodes de spectrométrie de masse [152]. Margetic et Al. ont démontré l'absence d'ablation sélective de l'un des deux métaux avec l'augmentation du nombre d'impulsions [153].

L'étude présentée dans ce chapitre s'inscrit dans une dynamique similaire à celle qui a motivé les études citées ci-dessus bien que notre équipe de recherche soit historiquement orientée vers les procédés de dépôt de couches minces. En effet, nous avons réalisé ces travaux en collaboration avec D. Gray et A. Klini de l'« Institute of Electronic Structure and Laser » (IELS) de la « Foundation for Research and Technology » (FORTH) de Crète. Notre étude s'est tout d'abord portée sur l'investigation du spectre de l'émission optique du plasma de CuZn induit par des impulsions laser femtosecondes non mises en forme. Cette entrée en matière nous a permis de sélectionner plusieurs zones spectrales représentatives de l'émission des atomes du plasma. Nous avons ensuite mené une exploration systématique de l'impact de différentes formes temporelles des impulsions laser sur l'émission dans ces fenêtres spectrales. Différents types d'impulsions laser ont été testées : impulsions étirées (jusqu'à des durées de 10 ps) et doubles impulsions (séparées au maximum par 14 ps). Différentes conditions énergétiques d'irradiations ont été explorées. Nous présentons enfin les résultats de plusieurs optimisations des distributions temporelles de l'énergie incidente par algorithme génétique (avec une boucle de rétroaction basée sur l'émission optique du plasma). Le but de la première est de maîtriser le rapport des intensités d'émission des atomes de zinc et de cuivre neutres pour tenter de contrôler les proportions ablatées de chacun de ces matériaux. Les résultats ne sont malheureusement pas satisfaisants.

Les autres optimisations ont pour objectif l'amplification du signal émis par les espèces neutres à faible énergie et de celui issu des espèces ioniques monochargées à énergie plus importante. Nous concluons ce chapitre en montrant la possibilité d'induire une émission optique du plasma d'intensité équivalente avec une impulsion femtoseconde ou avec une impulsion de fluence laser plus réduite présentant une forme temporelle optimisée. Ceci reflète une forme d'équivalence entre l'énergie et la forme temporelle d'une impulsion.

## 4.2 Emission optique du laiton en régime femtoseconde

De la même manière que nous l'avons fait au chapitre précédent pour l'aluminium, nous débutons notre étude concernant le laiton (CuZn) par une analyse systématique de l'émission optique du plasma induit par des impulsions femtosecondes non-mises en formes (durée d'environ 150 fs) dans des conditions de vide extrême (pression au sein de la chambre d'interaction de l'ordre  $10^{-5}$  Pa). Les cibles de laiton que nous employons sont composées à 62 % de Cuivre et 38 % de Zinc. Dans un premier temps, nous avons caractérisé le spectre de l'émission optique du plasma de laiton. Nous avons complété cette étude par une investigation du comportement du panache d'ablation en fonction de la fluence laser et par une discussion de la structure spatiale plasma.

### 4.2.1 Caractérisation du spectre d'émission optique du laiton en régime femtoseconde

Afin d'obtenir des mesures avec une précision et une sensibilité suffisante, les acquisitions sont réalisées avec  $N = 45$  tirs laser successifs et moyennées sur 5 événements. Les conditions spatiales et temporelles des acquisitions qui permettent d'enregistrer le maximum de signal sont les mêmes qu'au chapitre précédent. L'émission lumineuse du plasma est collectée par une lentille de 25 mm de diamètre centrée à 3 mm de la surface, à un délai  $t = 100$  ns et pendant un temps d'intégration  $\delta t_{acq} = 300$  ns (cf. chapitre 2). Dans ces conditions, le dispositif d'acquisition détecte l'émission associée aux transitions électroniques des atomes de Cuivre et de Zinc neutres (Cu-I et Zn-II) et ionisés une fois (Cu-II et Zn-II).

La figure 4.1 montre le spectre d'émission entre 200 et 700 nm du plasma de laiton induit par des impulsions femtosecondes de  $4\text{J}/\text{cm}^2$ . La table 4.2 récapitule l'ensemble des raies atomiques détectées et identifiables dans notre configuration expérimentale, accompagnées de leurs caractéristiques spectroscopiques [119]. Les raies les plus intenses sont indexées sur la figure en référence à la table 4.2. Sur les figures 4.2 et 4.3, nous avons représenté les transitions atomiques étudiées dans les diagrammes Grotrians associés au Cuivre au Zinc. Remarquons enfin, que le faible nombre de raies de Cu-II et de Zn-II ainsi que l'absence d'émissions associées à des états d'ionisation plus importants ne reflètent, a priori, que la capacité limitée du dispositif d'observation à détecter et/ou à différencier les différentes raies. De plus, les raies de Cu-II et Zn-II (t à ad) que nous étudions ne sont distinguées et identifiables que grâce à l'utilisation du réseau haute résolution comportant 1200 traits / mm, tandis que le réseau basse résolution de 300 traits / mm (principalement employé dans notre étude) impose de grouper les raies à 490.903, 491.162 et 491.838 nm (v,w,x) ainsi qu'à 492.403, 492.639 et 493.165 nm (y,z,aa).

Comme nous l'avons rappelé dans la table 4.1, le cuivre et le zinc présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes. Les fortes disparités au niveau des températures de

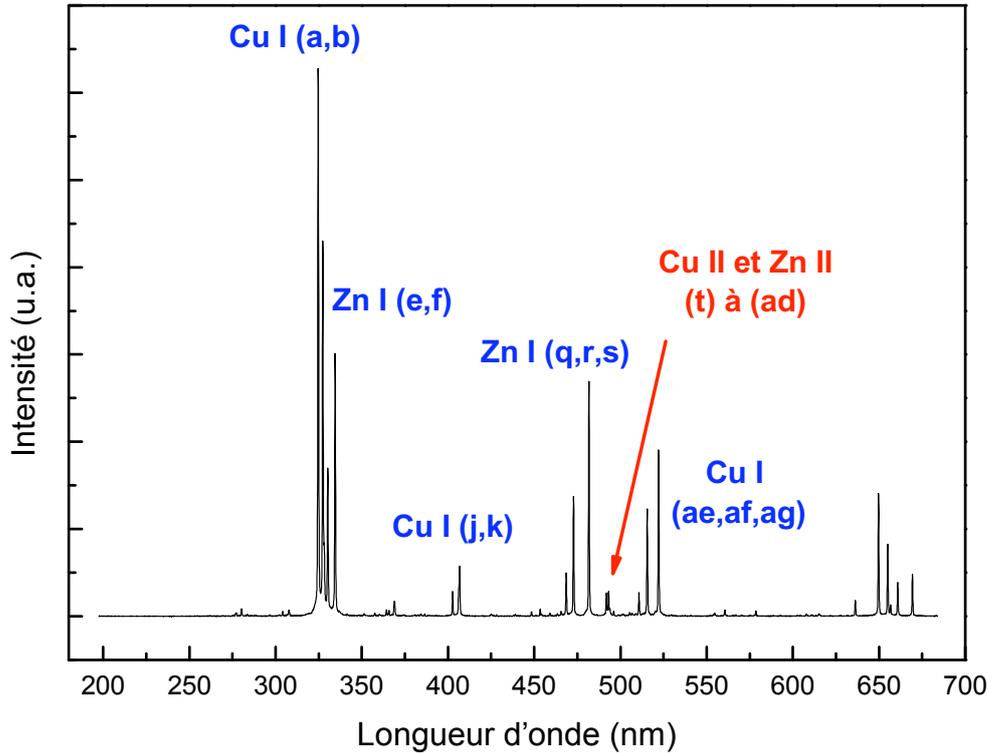


FIGURE 4.1 – Spectre d'émission du laiton induit par 45 impulsions de durée 150 fs et de fluence laser  $4 \text{ J/cm}^2$  (l'indexation des raies fait référence à la table 4.2).

vaporisation indiquent que le Zinc a tendance à se vaporiser plus rapidement que le cuivre dans les mêmes conditions de température et de pression. Ceci peut poser des problèmes lors de l'ablation laser du laiton si la vaporisation par des processus thermiques domine. On obtient alors une ablation préférentielle des atomes de zinc et le flux de particules éjectées ne conserve pas la stoechiométrie de la cible d'une part, et d'autre part une ablation prolongée par de nombreuses impulsions entraîne l'appauvrissement en zinc de la surface [152, 154].

En régime femtoseconde, il est néanmoins communément admis que l'ablation conserve la stoechiométrie de la cible (pour des impulsions de fluence laser supérieure au seuil d'ablation). On parle d'ablation « congruente » [146, 153]. Afin de tester cette hypothèse dans nos conditions expérimentales, nous avons réalisé un grand nombre d'acquisitions (45 impulsions sans moyennage) sur la même zone d'irradiation pour une fluence laser de  $4 \text{ J/cm}^2$ . L'évolution de l'intensité d'émission des raies de Cu-I à  $324,75 \text{ nm}$  (a) et de Zn-I à  $330,3 \text{ nm}$  (e) est reportée sur la figure 4.4. Il est possible que le comportement observé (légère augmentation du signal suivie d'une réduction rapide jusqu'à 750 impulsions) soit causé par l'ablation qui décale le plan d'irradiation vers la profondeur du matériau. Ceci indique une zone de travail privilégiée comprise entre 100 et 500 impulsions par site. De plus, les deux raies suivent la même évolution indiquant que la proportion de cuivre et de zinc reste constante durant l'ablation. L'évolution similaire observée pour les autres raies suggère que le rapport d'intensité d'émission des différentes transitions est

Espèce	Longueur d'onde (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	Config. , J i	$E_i$ (eV)	$g_i$	Config. , J k	$E_k$ (eV)	$g_k$
Cu I (a)	324.754	$1.39 \cdot 10^8$	$^2S, 1/2$	0	2	$^2P^0, 3/2$	3.82	4
Cu I (b)	327.396	$1.37 \cdot 10^8$	$^2S, 1/2$	0	2	$^2P^0, 1/2$	3.79	2
Cu I (c)	327.982		$^2D, 3/2$	1.64		$^2F^0, 5/2$	5.42	
Cu I (d)	328.272		$^4F^0, 5/2$	5.42		$^2G, 7/2$	8.93	
Zn I (e)	330.258	$1.2 \cdot 10^8$	$^3P, 1$	4.03	3	$^3D, 2$	7.78	5
	330.294	$6.7 \cdot 10^7$	$^3P, 1$	4.03	3	$^3D, 1$	7.78	3
Zn I (f)	334.502	$1.7 \cdot 10^8$	$^3P, 2$	4.08	5	$^3D, 3$	7.78	7
	334.557	$4 \cdot 10^7$	$^3P, 2$	4.08	5	$^3D, 2$	7.78	5
	334.594	$4.5 \cdot 10^6$	$^3P, 2$	4.08	5	$^3D, 1$	7.78	3
Cu II (g)	368.656		$^3F^0, 3$	8.49		$^1G, 4$	11.85	
Cu II (h)	381.887		$^3P^0, 1$	14.99		$^3P, 0$	18.24	
Cu II (i)	382.691		$^3P^0, 2$	14.89		$^3S, 1$	18.13	
Cu I (j)	402.263	$1.9 \cdot 10^7$	$^2P^0, 1/2$	3.79	2	$^2D, 3/2$	6.87	4
Cu I (k)	406.264	$2.1 \cdot 10^7$	$^2P^0, 3/2$	3.82	4	$^2F^0, 7/2$	6.87	6
Zn I (l)	411.321			5.80			8.82	
Cu I (m)	448.04	$3 \cdot 10^6$	$^2P^0, 1/2$	3.79	2	$^2S, 1/2$	6.55	2
Cu I (n)	458.697	$3.2 \cdot 10^7$	$^4F^0, 7/2$	5.10	8	$^4D, 5/2$	7.80	6
Zn I (o)	462.981			5.80			8.48	
Cu I (p)	465.112	$3.8 \cdot 10^7$	$^4F^0, 9/2$	5.07	10	$^4D, 7/2$	7.74	8
Zn I (q)	468.08		$^3P^0, 0$	4.00		$^3S, 1$	6.66	
Zn I (r)	472.20		$^3P^0, 1$	4.03		$^3S, 1$	6.66	
Zn I (s)	481.05		$^3P^0, 2$	4.08		$^3S, 1$	6.66	
Cu II (t)	485.125		$^3G, 4$	14.34		$^3G^0, 4$	16.89	
	485.967		$^3G, 5$	14.33		$^3G^0, 5$	16.88	
Cu II (u)	490.141		$^3P, 2$	14.34		$^3F^0, 3$	16.87	
Cu II (v)	490.903		$^3G, 5$	14.33		$^3H^0, 5$	16.85	
Zn II (w)	491.162	$1.6 \cdot 10^8$	$^2D, 3/2$	12.02	4	$^2F^0$	14.54	6
Cu II (x)	491.837		$^3G, 3$	14.60		$^3H^0, 4$	17.12	
Zn II (y)	492.403		$^2D, 5/2$	12.02		$^2F^0$	14.54	
Cu II (z)	492.639		$^3P, 1$	14.34		$^1P^0, 1$	16.86	
Cu II (aa)	493.165		$^3D, 4$	14.34		$^3H^0, 5$	16.85	
Cu II (ab)	494.302		$^3P, 2$	14.34		$^3P^0, 1$	16.84	
Cu II (ac)	495.373		$^1G, 4$	14.61		$^1H^0, 5$	17.12	
Cu II (ad)	498.55		$^3D, 3$	14.39		$^3F^0, 4$	16.88	
Cu I (ae)	510.554	$2 \cdot 10^6$	$^2D, 5/2$	1.39	6	$^2P^0, 3/2$	3.82	4
Cu I (af)	515.324	$6 \cdot 10^6$	$^2P^0, 1/2$	3.79	2	$^2D, 3/2$	6.19	4
Cu I (ag)	522.007	$1.5 \cdot 10^7$	$^2P^0, 1/2$	3.82	4	$^2P^0, 3/2$	6.19	4
Cu I (ah)	578.213	$1.65 \cdot 10^6$	$^2D, 3/2$	1.64	4	$^2P^0, 1/2$	3.79	2
Zn I (ai)	636.234	$4.74 \cdot 10^7$	$^1P^0, 1$	5.80	3	$^1D, 2$	7.74	5

TABLE 4.2 – Raies spectroscopiques du cuivre et du zinc accessibles associées à leurs paramètres. Les raies principalement étudiées sont grisées.

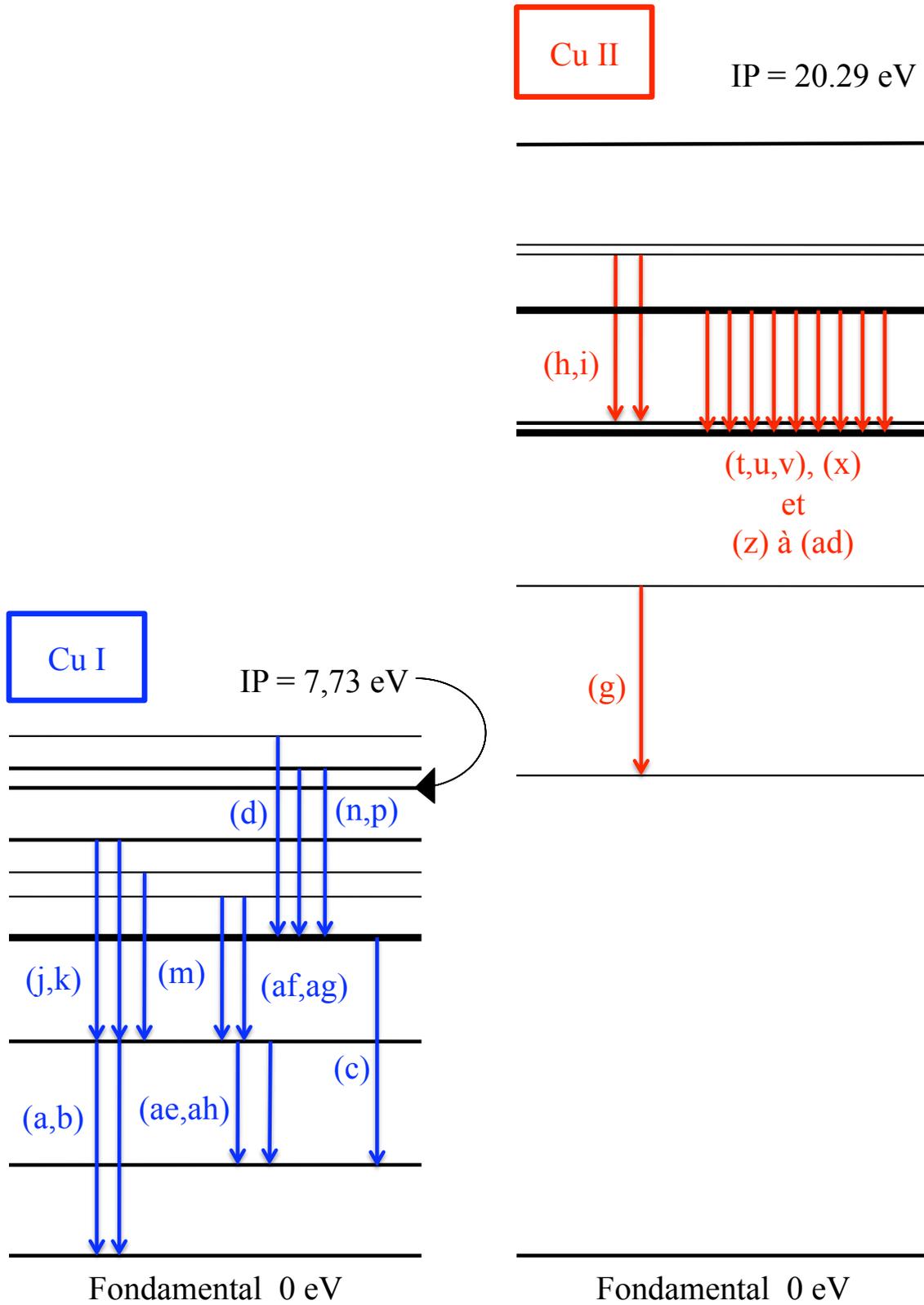


FIGURE 4.2 – Diagrammes grotrians du Cuivre à l'état neutre (Cu-I) et ionisé une fois (Cu-II) pour les raies étudiées.

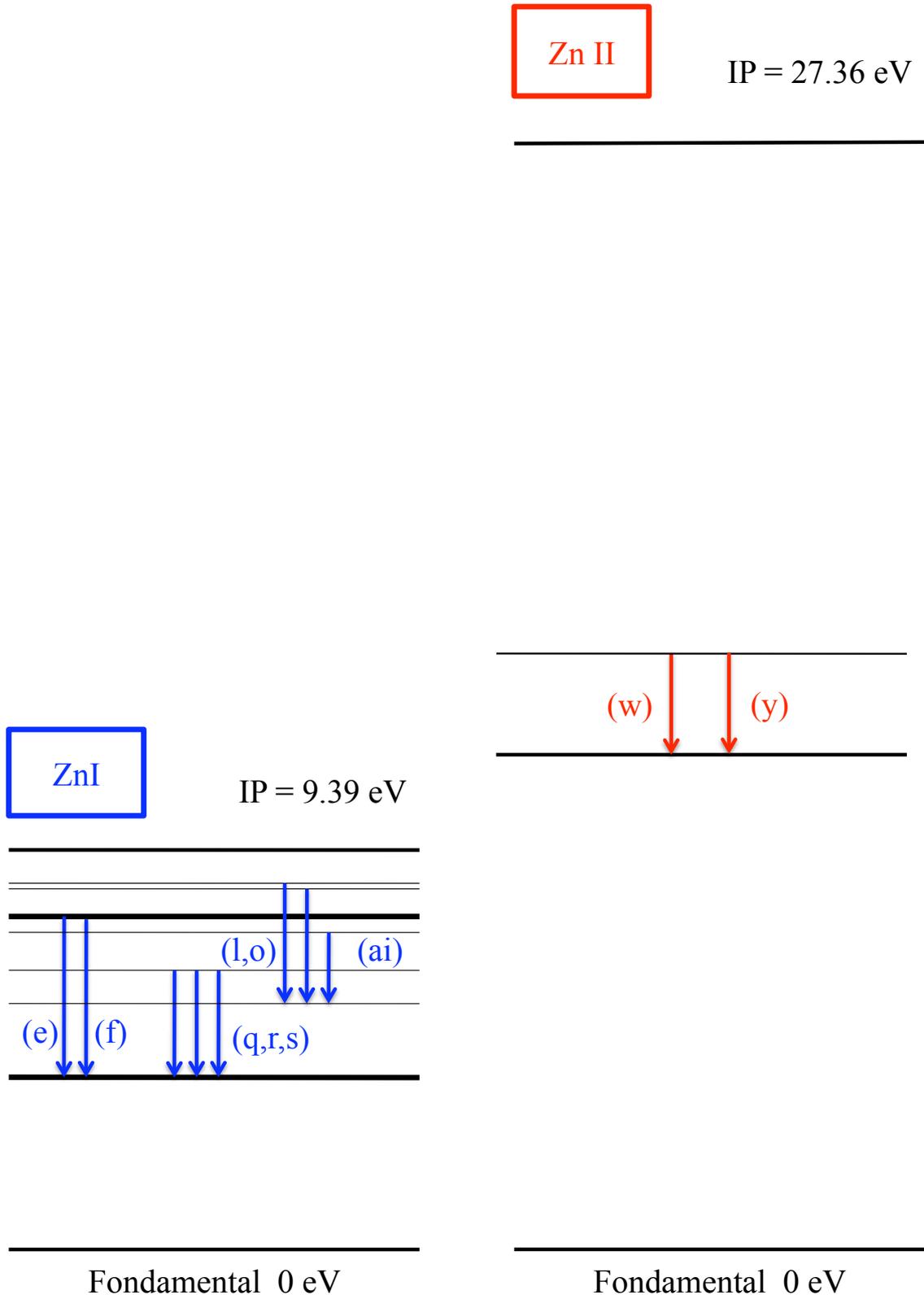


FIGURE 4.3 – Diagrammes grotrians du Zinc à l'état neutre (Zn-I) et ionisé une fois (Zn-II) pour les raies étudiées.

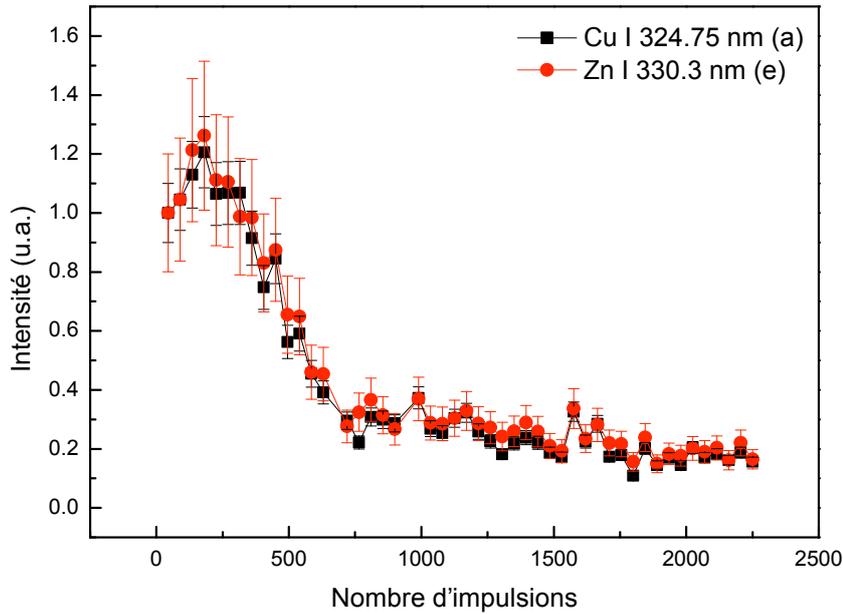


FIGURE 4.4 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a) et (e) de cuivre et de zinc en fonction du nombre d'impulsions sur le même spot (l'ordonnée correspond au signal divisé par la valeur pour la première acquisition). La fluence laser vaut  $4 \text{ J/cm}^2$ .

globalement insensible à une diminution de l'amplitude du signal provoquée par l'augmentation du nombre d'impulsions par site. Ceci permet de conclure qu'il n'y a pas d'appauvrissement de la cible en zinc. Il ne se produit donc pas d'ablation sélective et nous supposons dans la suite que l'ablation est congruente. Nous allons maintenant présenter l'évolution de l'émission optique du plasma en fonction de la fluence laser.

### 4.2.2 Evolution de l'émission optique du laiton en fonction de la fluence laser

La gamme de fluence que nous pouvons explorer s'étend de 0.2 à 6 J/cm<sup>2</sup> environ. Nous avons donc étudié le comportement de l'émission du plasma dans ce domaine énergétique. La figure 4.5 illustre l'évolution de l'intensité lumineuse émise par les espèces neutres (partie I) et ionisées (partie II). Nous avons focalisé notre attention sur les raies les plus intenses de Cu-I (a), Cu-II (v, x, z et aa), Zn-I (e, f et r) et Zn-II (w et y). Nous constatons dans un premier temps, l'existence de seuil de détection tant pour les espèces neutres  $F_{th-I} \sim 0.5$  J/cm<sup>2</sup> que pour les atomes ionisés  $F_{th-II} \sim 3$  J/cm<sup>2</sup>. L'intensité d'émission des neutres augmente lentement jusqu'à 1 J/cm<sup>2</sup>, puis s'élève brusquement pour atteindre une saturation à partir de 3 J/cm<sup>2</sup>. A partir de cette même fluence, le signal issu des ions s'accroît fortement. Afin de déterminer, la ou les cause(s) de cette évolution de l'intensité d'émission des transitions atomiques en fonction de la fluence, nous avons tout d'abord mesuré la température du Cuivre neutre en utilisant la méthode de Boltzmann avec les raies (m, n et p) à respectivement 448.04 nm, 458.697 nm et 465,112 nm. Ces raies sont peu intenses, mais l'énergie de leur niveau inférieur est suffisante pour éviter les phénomènes de perturbation de l'intensité par auto-absorption. Au-delà de 1.5 J/cm<sup>2</sup>, on trouve une température constante valant  $T_{Cu} = 4000 \pm 500$  K. En dessous de cette fluence, l'intensité des raies (m, n et p) n'est pas suffisante pour déterminer la température. La constance de la température du cuivre avec l'augmentation de la fluence indique que l'augmentation de l'intensité d'émission constatée ici doit être associée à un accroissement du nombre d'éléments émetteurs.

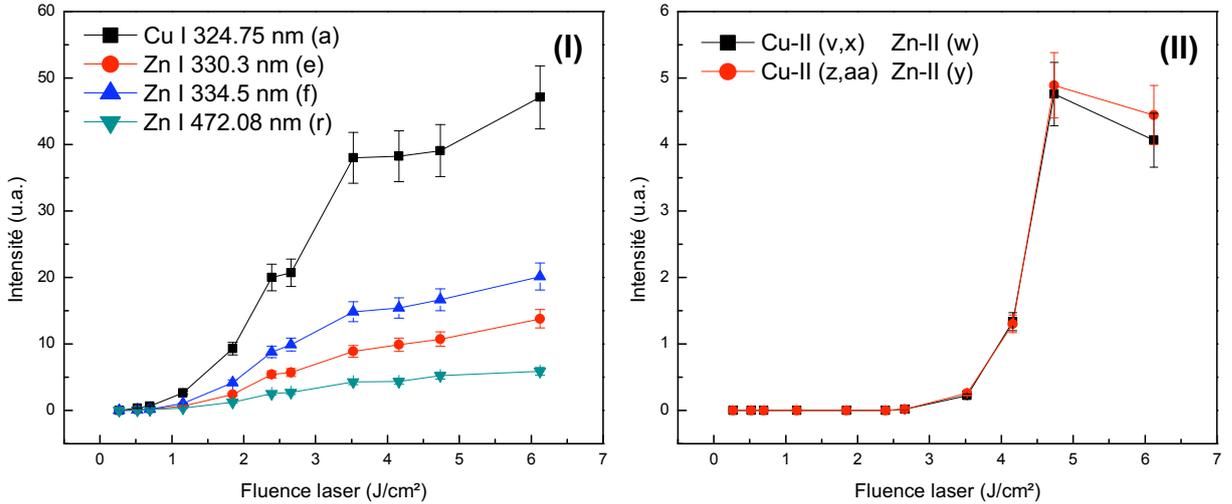


FIGURE 4.5 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (b) (c) et (r) ainsi que ioniques (v), (w), (x), (y), (z) et (aa) en fonction de la fluence.

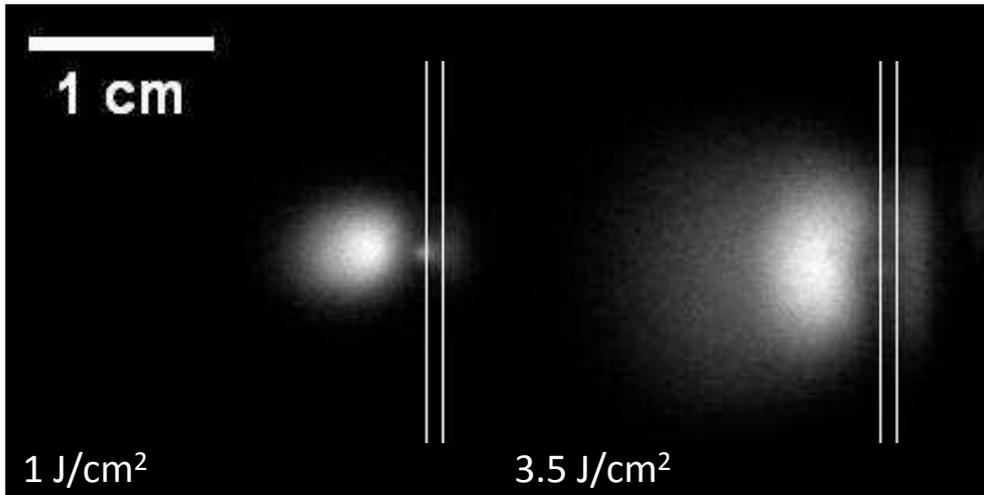


FIGURE 4.6 – Photographies du plasma dans le domaine visible en fonction de la fluence laser enregistrées 500 ns après l’irradiation pendant 100 ns.

Parallèlement, nous avons réalisé des photographies de l’émission optique du plasma d’ablation pour une fluence basse de  $1\text{J}/\text{cm}^2$  (50 impulsions par acquisition) et une fluence plus haute de  $3.5\text{J}/\text{cm}^2$  (10 tirs par acquisition). La figure 4.6 montre l’émission optique du plasma dans le domaine visible pour ces deux énergies, enregistrée 500 ns après l’impact de l’impulsion laser sur la cible avec un temps d’intégration de 100 ns. La surface irradiée est repérée par une ligne blanche. Les géométries d’expansion sont comparées à partir de ces images en extrayant les distributions de l’intensité en fonction de la distance à la surface (figure 4.7 partie I) et en fonction de l’angle avec la normale (figure 4.7 partie II) en prenant l’origine à la surface sur le spot d’irradiation.

L’expansion à faible fluence laser se fait de façon très directive et le front avant du plasma est bien défini, le plasma s’étant étendu jusqu’à environ 10 mm de la surface. Comme nous l’avons exposé au chapitre précédent, la distribution angulaire de l’intensité émise par le plasma peut être considérée comme proportionnelle à  $\cos^p\theta$  avec  $\theta$  l’angle par rapport à la normale à la surface de la cible. Dans le cas du plasma généré par les impulsions laser de fluence  $1\text{ J}/\text{cm}^2$ ,  $p$  vaut environ 8. Cette valeur peut être associée à une expansion de type « jet » pour laquelle le nombre de collisions n’est pas suffisant pour thermaliser le panache d’ablation [92].

A contrario, à plus haute fluence, l’expansion présente un caractère isotrope nettement plus marqué avec une distribution angulaire associée à  $p = 1.8$ . La thermalisation du plasma d’ablation est donc plus importante que dans le cas de basse fluence laser indiquant un nombre de collisions au sein du panache plus élevé. De plus, l’émission à l’avant du plasma forme un lob absent lors de l’irradiation à  $1\text{ J}/\text{cm}^2$ . Cette composante du panache s’étend de 10 à 20 mm et présente une distribution angulaire d’intensité plus étroite.

Les différences de géométrie observées sur l’émission du plasma en régime basse et haute fluence, indique que l’on passe d’un régime d’expansion en jet avec un nombre de collision réduit

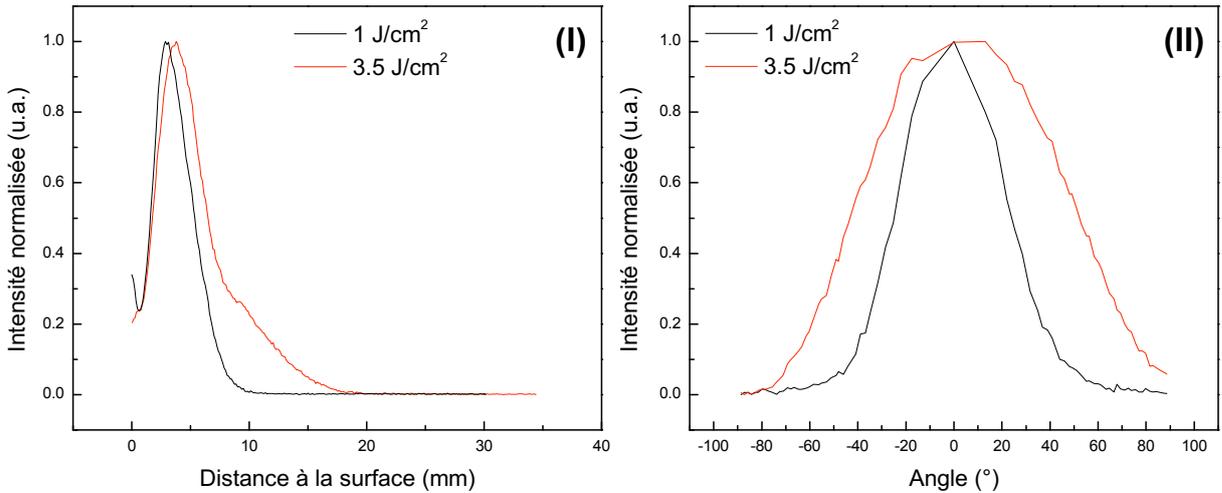


FIGURE 4.7 – (I) Distributions normales à la surface normalisées en fonction de la fluence laser. (II) Distributions angulaires normalisées en fonction de la fluence laser.

(1 J/cm<sup>2</sup>) à un régime d'expansion thermalisé (isotropie de l'écart quadratique moyen de la distribution des vitesses) via un nombre de collisions plus important (3.5 J/cm<sup>2</sup>). Ces observations associées à la constance de la température lors d'un accroissement de fluence confirment l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de l'intensité des raies neutres est principalement liée à une augmentation du nombre d'atomes neutres au sein du panache d'ablation.

La formation d'une composante rapide et directive à l'avant de la partie principale du panache d'ablation à haute fluence (constatée pour 3.5 J/cm<sup>2</sup>) indique une structuration spatiale du plasma d'ablation que nous allons tenter d'analyser maintenant.

### 4.2.3 Structuration du panache d'ablation

L'investigation spectroscopique de l'émission optique n'étant pas résolue spatialement, les mesures d'intensité des différentes raies correspondent à une moyenne sur l'ensemble du plasma. A contrario, les photographies directes fournissent des informations sur l'extension spatiale de la matière ablatée mais ne permettent pas de discriminer les espèces émettrices (pas de résolution spectrale). Néanmoins, les deux approches sont complémentaires. A haute fluence (supérieure à 3 J/cm<sup>2</sup>), on détecte le signal des ions (par spectroscopie) et on observe une émission à l'avant du plasma (par imagerie). On peut en conclure que les ions sont situés préférentiellement à l'avant du panache d'ablation.

Ce résultat est similaire à nos conclusions sur la structure du plasma d'ablation de l'aluminium présentées au chapitre précédent. Si nous faisons l'hypothèse que les simulations donnant la température et la densité du plasma d'aluminium (présentées notamment sur les figures 3.23 et 3.34) restent qualitativement valides dans le cas de l'ablation du laiton, nous pouvons ad-

mettre que le profil spatial de la température est constant au voisinage de la surface non ablatée sur une zone occupée majoritairement par des atomes neutres. Plus loin de la surface, le profil de température croît jusqu'à l'avant du plasma sur une zone présentant une proportion importante d'atomes ionisés. La température maximum atteinte à l'avant du plasma dépend alors de l'excitation du plasma.

Dans le cas d'un plasma d'ablation de laiton, un tel profil croissant de température entraîne des effets particuliers. En effet, le potentiel d'ionisation du zinc étant plus élevé que celui du cuivre, la zone occupée majoritairement par les ions de cuivre (Cu-II) devrait se former plus proche de la surface ablatée que celle occupée par les ions de zinc (Zn-II). De façon qualitative, si la fluence laser augmente, on peut dire que l'état d'excitation du plasma est plus important et que donc, la température maximale atteinte à l'avant du panache est plus élevée. Du point de vue de l'état d'ionisation du plasma, on peut alors envisager trois cas en fonction de la fluence laser comme illustré sur la figure 4.8 qui représente le nombre d'atomes de cuivre neutres et le nombre d'atomes de zinc neutres en fonction de la distance à la surface non ablatée :

- **Cas 1** : à très basse fluence laser (i.e. au voisinage du seuil d'ablation), la fraction atomisée de la matière reste principalement neutre et, si nous extrapolons nos résultats de simulations sur l'aluminium (figures 3.23 et 3.34), le profil de température est quasiment constant.
- **Cas 2** : lorsque la fluence laser augmente, la température atteinte à l'avant du plasma est suffisante pour que les atomes de cuivre soient intégralement ionisés, mais pas assez élevée pour ioniser totalement les atomes de zinc. On obtient alors trois zones distinctes pour le plasma qui sont matérialisées par des traits pointillés sur la figure 4.8. On retrouve, au voisinage de la surface non ablatée, une zone occupée majoritairement par des atomes de cuivre et de zinc neutre (Cu-I + Zn-I). Le profil de température est alors constant. Plus loin, la température augmente avec la distance à la surface et il se forme une zone qui contient du cuivre ionisé (Cu-I + Zn-I + Cu-II). Enfin, on obtient à l'avant du plasma une zone où le cuivre est totalement ionisé tandis que l'ionisation du zinc n'est que partielle (Zn-I + Zn-II + Cu-II).
- **Cas 3** : lorsque la température atteinte à l'avant du plasma est suffisante, les premières couches sont totalement ionisées tant pour le cuivre que pour le zinc et on obtient une quatrième zone occupée majoritairement par des atomes de cuivre et de zinc ionisés (Cu-II + Zn-II).

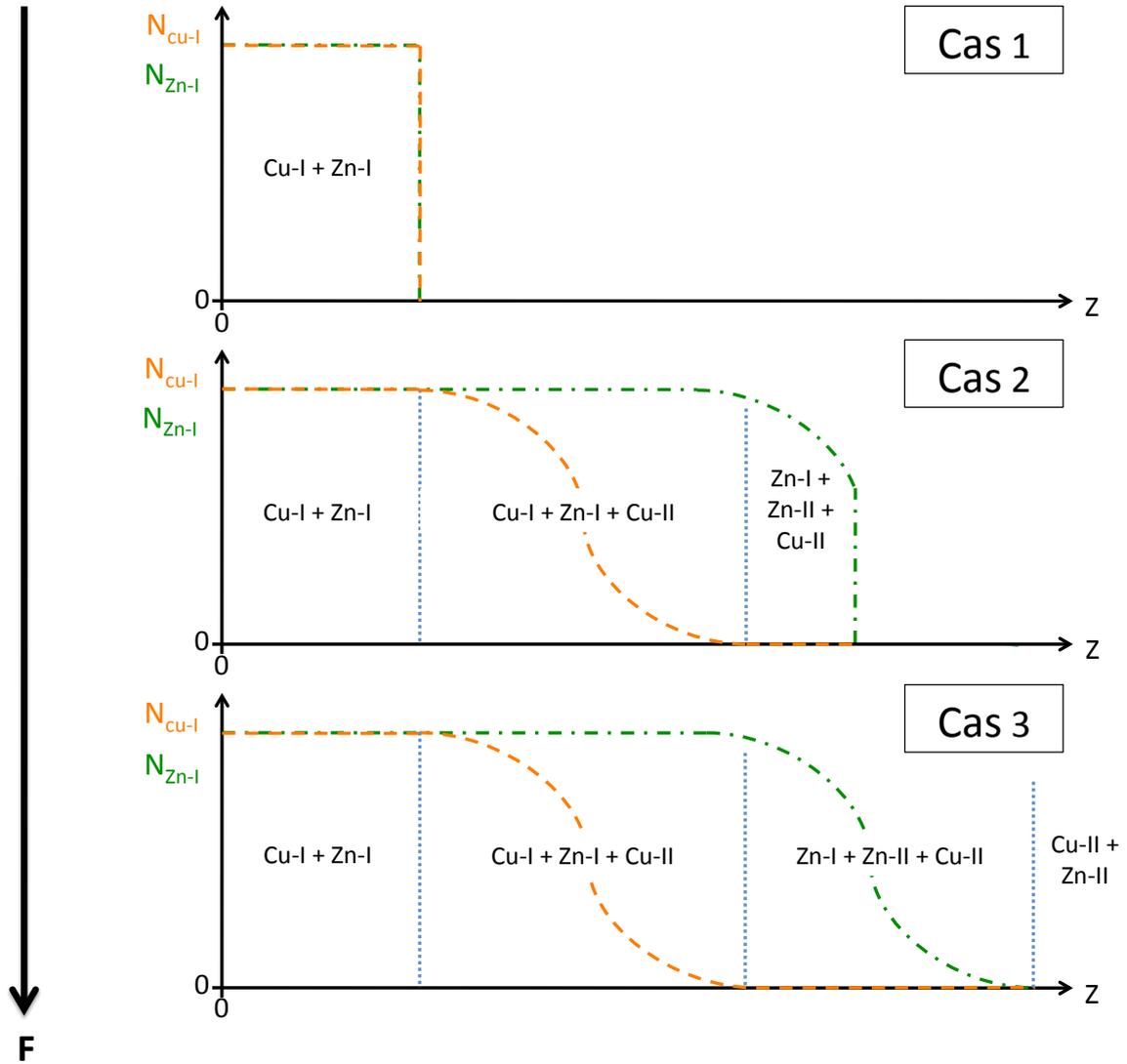


FIGURE 4.8 – Illustration schématique de l'impact de l'augmentation de la fluence laser sur le nombres d'atomes de cuivre  $N_{Cu-I}$  et de zinc  $N_{Zn-I}$  en fonction de la distance  $z$  à la surface non ablatée ( $z = 0$ ).

L'explication schématique que nous venons de présenter devrait être affinée en tenant compte des profils spatiaux de la densité électronique et donc de la densité atomique en plus du profil de température (comme nous l'avons fait pour l'aluminium à partir des simulations des paragraphes 3.4.1.5 et 3.5.2). Néanmoins nous supposons que l'image qualitative est pertinente et nous pouvons tenter de positionner nos observations dans ce cadre. Du fait de l'inhomogénéité du plasma, la température de Cu-I que nous avons mesurée par spectroscopie est une moyenne de la température des atomes de cuivres neutres de l'ensemble du plasma. Elle est trouvée constante pour les fluences laser supérieures à 1 J/cm<sup>2</sup>. Cela est cohérent avec le schéma ci-dessus suggérant qu'en surface la température est suffisante pour avoir du cuivre totalement ionisé, la température moyenne des atomes de cuivre neutres Cu-I est alors découplée de la température à l'avant du plasma. Nous supposons donc que, au-delà de 1 J/cm<sup>2</sup>, nos conditions expérimentales correspondent au minimum au Cas 2.

Reste à déterminer si les atomes de zinc neutres sont entièrement ionisés ou non à la surface (Cas 2 ou Cas 3). Dans cette optique, il est intéressant d'étudier les rapports d'intensité entre les raies émises par le zinc neutre et celles produites par le cuivre neutre. En effet, en utilisant la loi de Boltzmann 1.16 on peut obtenir une expression théorique pour le rapport d'émission entre deux transitions d'un niveau k vers un niveau i de zinc neutre et d'un niveau l vers un niveau m de cuivre neutre :

$$\frac{I_{Zn-I}}{I_{Cu-I}} = C \cdot \frac{N_{Zn-I}}{N_{Cu-I}} \frac{\frac{\exp(-E_k/kT_{Zn-I})}{B_{Zn-I}(T_{Zn-I})}}{\frac{\exp(-E_l/kT_{Cu-I})}{B_{Cu-I}(T_{Cu-I})}} \quad (4.1)$$

La constante C intègre les longueurs d'onde, les probabilités de transition et les multiplicités nécessaires au calcul. Nous prenons en compte une température moyenne des atomes de zinc  $T_{Zn-I}$  éventuellement différente de celle des atomes de cuivre  $T_{Cu-I}$  car les extensions des zones occupées par ces deux espèces peuvent être différentes. Nous avons constaté que la température des atomes de cuivre neutres ne varie pas sensiblement et nous en avons déduit que le cuivre était totalement ionisé pour les zones les plus chaudes du plasma. L'équation 4.1 nous permet donc de mettre en corrélation l'évolution du rapport d'intensité entre une raie de zinc neutre et une raie de cuivre neutre avec la variation du rapport des densités de population de ces deux espèces et de la température moyenne du Zn-I.

Afin d'éviter d'éventuels phénomènes d'auto-absorption pour les transitions de basse énergie, nous avons mesuré le rapport d'intensité des raies (e) à 330.3 nm et (f) à 334.5 nm de Zn-I avec la raie (d) à 328.3 nm de Cu-I. La figure 4.9 présente la valeur de ce rapport en fonction de la fluence laser. On peut constater que au-dessus de 1 J/cm<sup>2</sup>, les rapports d'intensité de ces raies sont approximativement constants. Cela laisse supposer qu'au delà de cette fluence, ni le rapport des densités des atomes de cuivre et de zinc neutres, ni les températures associée à ces

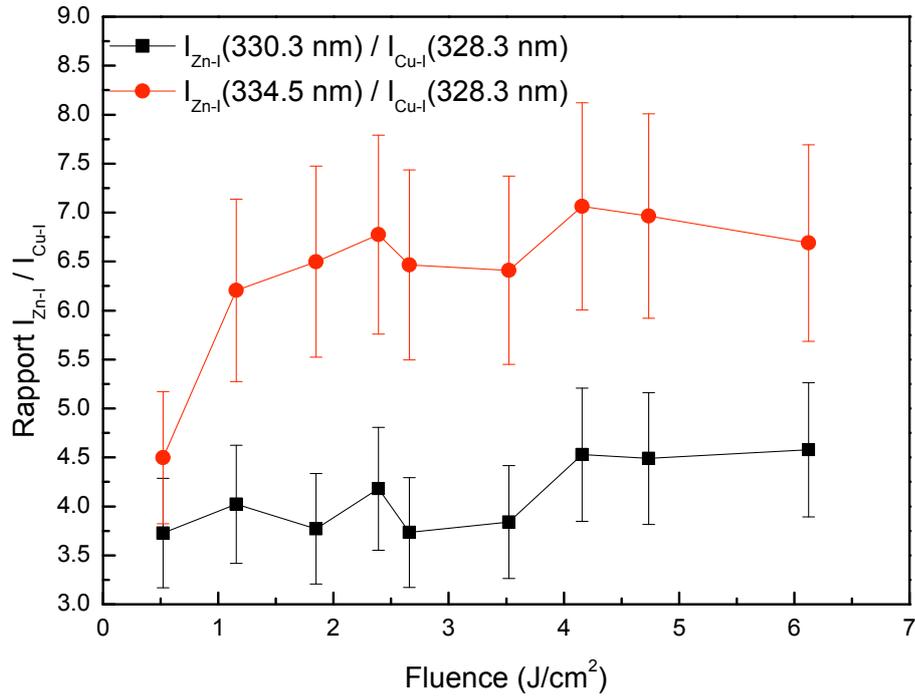


FIGURE 4.9 – Rapport d'intensité des raies (e) à 330.3 nm et (f) à 334.5 nm de Zn-I avec la raie (d) à 328.3 nm de Cu-I en fonction de la fluence.

derniers ne changent sensiblement. On peut en conclure que le zinc est totalement ionisé en surface et que les conditions expérimentales correspondent donc au Cas 3 de la figure 4.8. Il est possible qu'en dessous de cette fluence de 1 J/cm<sup>2</sup> la précision des mesures soit dégradée par le faible rapport signal sur bruit associé aux raies peu intenses comme la raie (d).

Nous avons donc établi que l'extension des zones occupées par les atomes de cuivre et de zinc neutres est différente. Ceci conduit à observer un excès d'atomes de zinc dont la valeur dépend des pentes des profils de température et de densité. La mesure du rapport d'intensité de raies de zinc et de cuivre neutres est donc susceptible de donner des informations sur ces pentes, c'est à dire sur les gradient de température et de densité au sein du plasma. En effet, si le rapport d'intensité  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  diminue et que les températures moyennes des atomes reste constante, on peut conclure que le rapport des densités  $N_{Zn-I}/N_{Cu-I}$  est lui aussi réduit. Cela signifie que l'excès des atomes de zinc est plus faible. La différence d'extension des zones occupées par les Cu-I et Zn-I est donc, elle aussi, plus faible. La réduction du rapport d'intensité est alors associée à l'augmentation des gradient de température et / ou de densité au sein du plasma. En inversant le raisonnement, on associera l'augmentation du rapport à une diminution des gradient de température et / ou de densité.

Pour conclure, les éléments que nous avons mis en avant ci-dessus nous permettent d'avancer que l'augmentation du signal des neutres avec la fluence laser s'explique par une augmentation de la quantité de matière ablatée sous forme gazeuse. La saturation de ce même signal et l'augmentation brusque de celui des ions à haute fluence traduisent l'augmentation de la température de la surface (jusqu'à obtenir l'ionisation complète des Cu-II et Zn-II) et d'un accroissement du volume associé aux atomes ionisés une fois. Nous avons de plus suggéré qu'en admettant l'inhomogénéité de la température au sein du plasma (comme les simulations de l'ablation de l'aluminium du chapitre précédent l'indique), on obtient une répartition distincte des atomes et ions du cuivre et du zinc en conséquence de leur potentiels d'ionisation différents. Nous allons maintenant étudier la réponse de l'émission optique du plasma d'ablation du laiton à une variation de la durée des impulsions laser et à leur structuration en double impulsion.

### 4.3 Réponse à des formes temporelles prédéfinies

Après avoir caractérisé les variations de l'intensité d'émission du plasma de CuZn en fonction de l'énergie incidente d'impulsions femtosecondes non mises en forme, nous allons étudier maintenant la réponse optique du plasma à des impulsions présentant des formes temporelles prédéfinies : des impulsions étirées de durée variables et des impulsions doubles séparées par un délai variable (cf. figure 3.6). Trois domaines énergétiques sont explorés : basse fluence de l'ordre du  $\text{J}/\text{cm}^2$ , moyenne fluence  $\sim 2.5 \text{ J}/\text{cm}^2$  et haute fluence  $\sim 5.3 \text{ J}/\text{cm}^2$ . L'émission optique du plasma est étudiée à travers les mêmes raies que lors du paragraphe précédent : transitions des atomes neutres (a, e, f et r) et transition ioniques (v à aa). En préambule, nous avons réalisé des photographies dans toutes les conditions d'irradiations étudiées dans la suite et nous avons constaté que seul un changement de la fluence provoque un changement de la géométrie de l'expansion du panache d'ablation (avec le comportement que nous avons décrit plus haut). Enfin, nous caractérisons l'évolution des intensités par le facteur multiplicatif  $M$  défini par l'équation 3.5 et obtenu en normalisant toutes les valeurs à l'intensité référence émise lorsque les impulsions ne sont pas mises en forme.

En régime basse fluence (environ  $1.3 \text{ J}/\text{cm}^2$ ), nous ne détectons aucune raie ionique. L'évolution des raies de cuivre neutre (a) et de zinc neutre (e, f et r) avec l'augmentation de la durée d'impulsion et du délai séparant les doubles impulsions est présentée sur la figure 4.10 (impulsions étirées partie I et doubles impulsions partie II). Nous constatons l'amplification monotone des signaux avec l'allongement des délais ou des durées. L'intensité de toutes les lignes étudiées est multipliée par le même facteur pour chaque point expérimental.

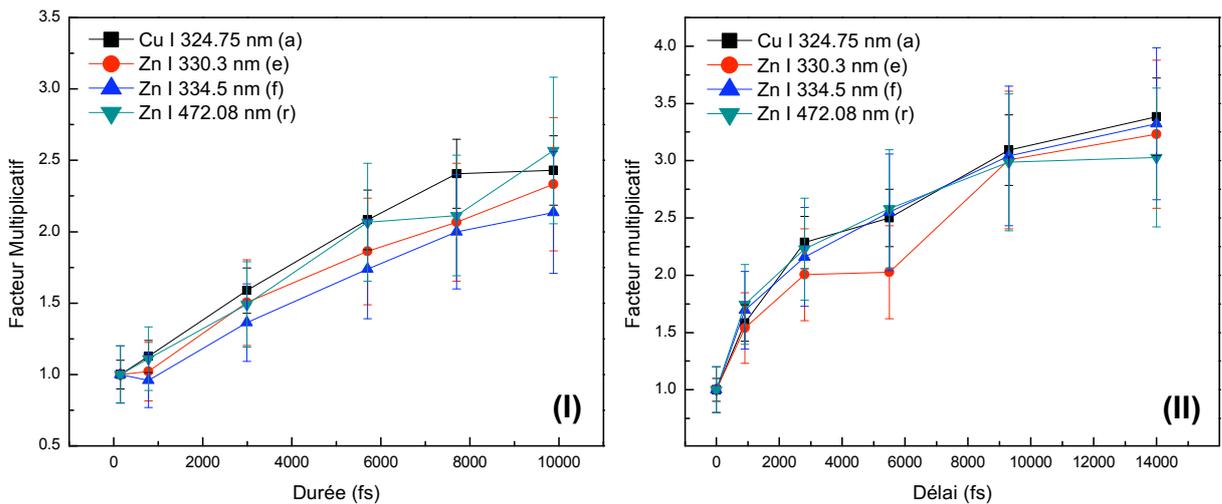


FIGURE 4.10 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable à  $1.4 \text{ J}/\text{cm}^2$  (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à  $1.2 \text{ J}/\text{cm}^2$  (partie II).

De plus, l'augmentation maximum est obtenue pour les impulsions les plus longues que nous pouvons produire ( $\tau \sim 10$  ps) et pour les doubles impulsions dont le délai de séparation est le plus grand possible ( $\Delta t \sim 14$  ps). L'allongement de la durée d'impulsion permet d'obtenir un facteur multiplicatif maximum d'environ 2.5 alors que ce facteur atteint 3 pour les doubles impulsions. L'intensité des raies servant à mesurer la température est trop réduite pour réaliser des mesures significatives, mais l'évolution de toutes les lignes présentant le même facteur multiplicatif, il est probable que la température ne change pas sensiblement quelle que soit la distribution temporelle employée.

A fluence moyenne ( $2.5 \text{ J/cm}^2$ ), seul le signal provenant des raies d'atomes neutres est détectable avec les impulsions femtosecondes non-mises en forme. Les facteurs d'évolution sont présentés sur la figure 4.11 en fonction de la durée des impulsions étirées (partie I) et du délai de séparation des doubles impulsions (partie II). L'intensité des différentes lignes neutres est de nouveau augmentée par rapport aux impulsions femtosecondes (SP), mais de façon moins importante que pour le régime basse fluence. En effet, l'amplification maximale pour les impulsions longues (LP) conduit à un facteur multiplicatif d'environ 1.2 pour toutes les lignes étudiées (toujours atteint pour la durée la plus grande  $\sim 10$  ps). La structuration en double impulsion permet d'atteindre un facteur multiplicatif de 1.8 pour la ligne (a) de Cu-I et de 1.5 pour les trois lignes de Zn-I (e, f et r). Les rapports  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  mesurés pour les lignes (e) et (f) de zinc et la ligne (d) de cuivre ne varient pas sensiblement avec l'allongement de la durée d'impulsion ou avec l'accroissement du délai de séparation entre les doubles impulsions. Concernant l'émission ionique, aucun signal n'est détecté en SP. La mise en forme temporelle permet de faire basculer l'intensité du signal au-dessus du seuil de détection dès une durée de 800 fs ou un délai de 900 fs. Ne pouvant pas référencer les raies par rapport à leur intensité respective en SP, nous présentons dans la figure 4.12 les intensités absolues des raies en fonction des durées d'impulsions (partie I) et des temps de séparation entre les doubles impulsions (partie II). Tandis que l'émission ionique augmente progressivement avec l'allongement de la durée d'impulsion jusqu'à atteindre un maximum pour des durées comprises entre 6 et 8 ps, l'augmentation de la séparation entre les doubles impulsions provoque une brusque augmentation du signal ionique dès 900 fs de délai, puis l'intensité reste approximativement constante pour les délais plus longs. Le maximum d'intensité obtenu en impulsion longue est environ deux fois plus important que celui obtenu avec les doubles impulsions. La température de Cu-I mesurée grâce aux lignes (m,n et p) ne varie pas sensiblement et l'on trouve une valeur voisine de 3500 K qui compte tenu des incertitudes associées à ces mesures est consistante avec la valeur de 4000 K constatée au paragraphe précédent quelle que soit la fluence laser des impulsions femtosecondes.

Dans le régime de haute fluence ( $\sim 5 \text{ J/cm}^2$ ), l'émission des atomes neutres comme celle des atomes ionisés une fois est détectée pour les impulsions femtosecondes non-mises en forme. L'évolution de l'intensité des lignes neutres de cuivre (a) et de zinc (e, f et r) est présentée sur la

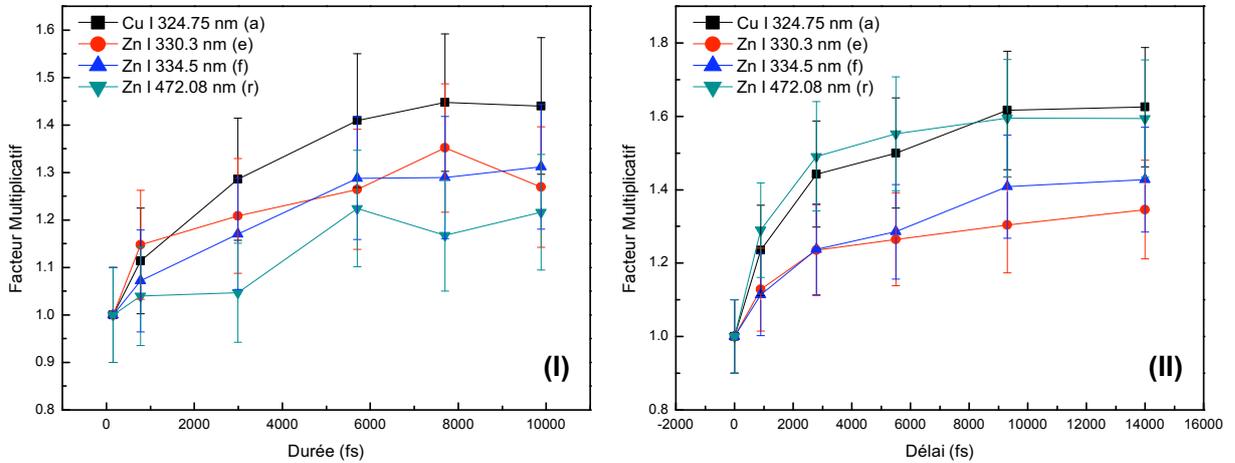


FIGURE 4.11 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable (partie II) à  $2.5 \text{ J/cm}^2$ .

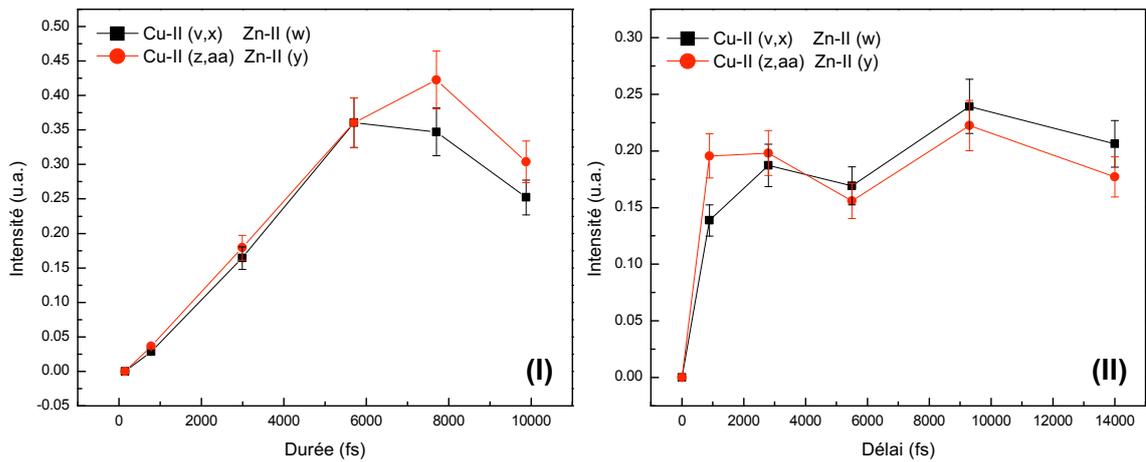


FIGURE 4.12 – Intensité pour les raies ioniques de cuivre (v), (x), (z) et (aa) ainsi que de Zinc (w) et (y) pour des impulsions étirées de durée variable (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable (partie II) à  $2.5 \text{ J/cm}^2$ .

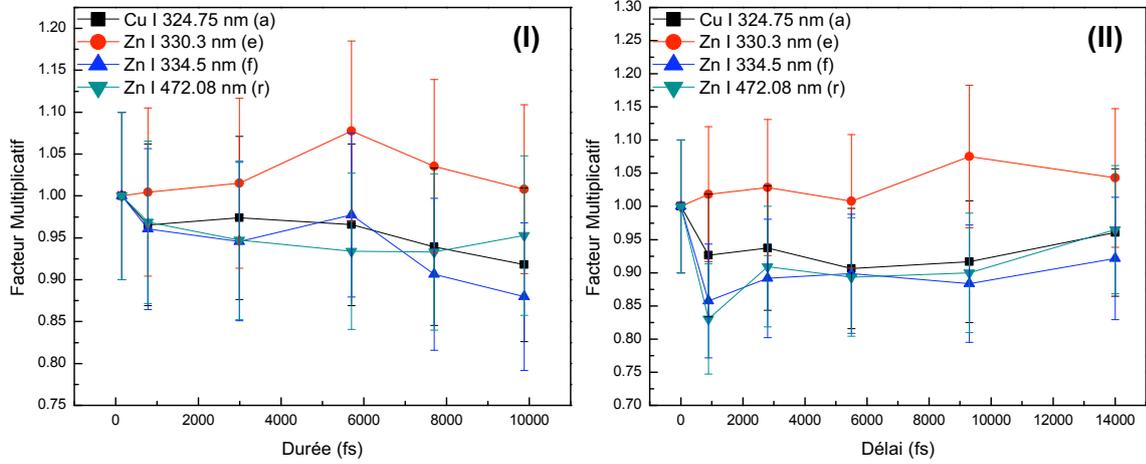


FIGURE 4.13 – Evolution de l'intensité pour les raies neutres (a), (e), (f) et (r) pour des impulsions étirées de durée variable à  $5.4 \text{ J/cm}^2$  (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à  $5.3 \text{ J/cm}^2$  (partie II).

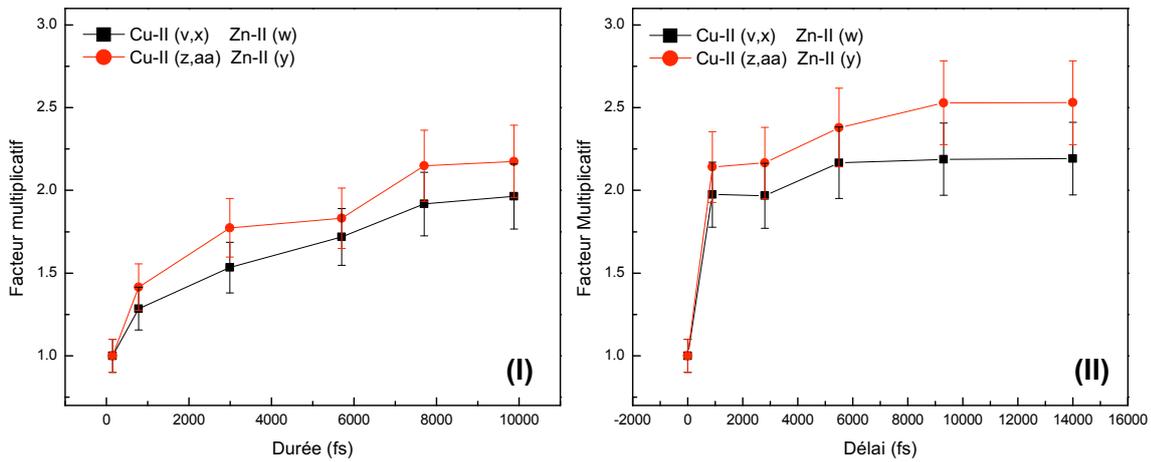


FIGURE 4.14 – Intensité pour les raies ioniques de cuivre (v), (x), (z) et (aa) ainsi que de Zinc (w) et (y) pour des impulsions étirées de durée variable à  $5.4 \text{ J/cm}^2$  (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à  $5.3 \text{ J/cm}^2$  (partie II).

figure 4.13 avec toujours l'allongement de la durée d'impulsion (partie I) et l'augmentation du temps de séparation entre les doubles impulsions (partie II). L'impact de la mise en forme sur l'émission des ions Cu-II et Zn-II est significatif (figure 4.14). Avec l'augmentation de la durée des impulsions, l'intensité ionique croît progressivement jusqu'à être multipliée au maximum par 2 pour les durées les plus longues. L'amplification des ions par l'utilisation d'une distribution énergétique en double impulsion suit une tendance similaire, engendrant un facteur multiplicatif compris entre 2.0 et 2.5 dès un délai de séparation de 1 ps. Le changement induit sur les lignes neutres est lui aussi très réduit.

Néanmoins l'étude des rapports d'intensités  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  mesurées pour les lignes (e) et (f) de zinc et la ligne (d) de cuivre révèle une différence de dynamique dans la réponse optique du plasma entre l'allongement de la durée du dépôt d'énergie et sa structuration en double impulsion. La figure 4.15 donne la valeur de ces rapports normalisée à la valeur prise avec les impulsions femtosecondes non-mises en forme. On constate que l'allongement de la durée d'impulsion jusqu'à 8 ps entraîne l'augmentation des rapports  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  d'environ 30 % tandis que la structuration en double impulsion conduit à une réduction de ces rapports qui atteint - 40 % pour un délai de 14 ps entre les impulsions. Tant pour l'allongement de la durée d'impulsion que pour la séparation du dépôt énergétique en double impulsion, la température de Cu-I mesurée avec les raies (m, n et f) ne varie pas sensiblement et vaut environ 4000 K en accord avec les températures du cuivre neutre reportées plus haut.

Pour conclure, nous avons montré dans ce paragraphe que la mise en forme temporelle des impulsions laser permettait d'obtenir des intensités d'émission optiques des raies étudiées

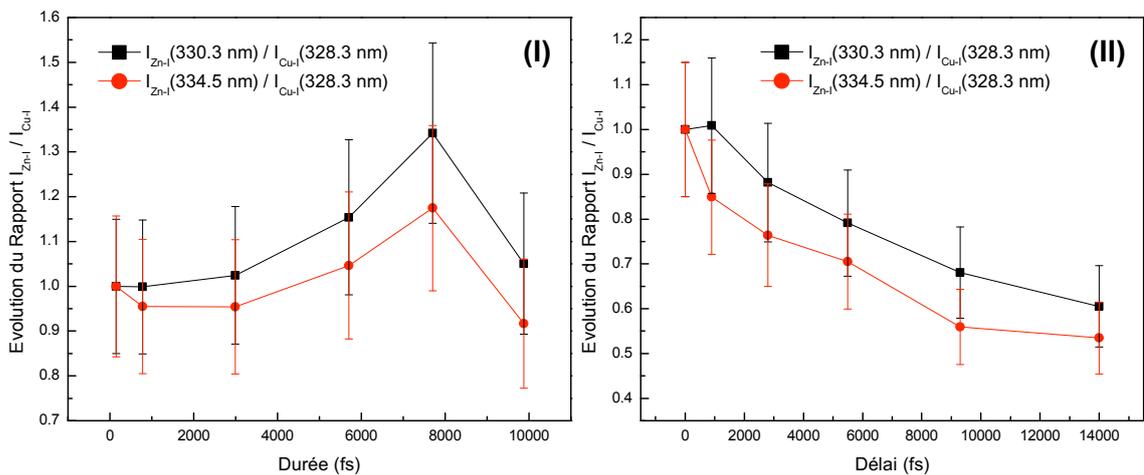


FIGURE 4.15 – Evolution des rapports d'intensité entre les raies de zinc neutre (e et f) et la raie de cuivre neutre (d) pour des impulsions étirées de durée variable à  $5.4 \text{ J/cm}^2$  (partie I) et pour des doubles impulsions de délai variable à  $5.3 \text{ J/cm}^2$  (partie II). Les valeurs sont normalisées à la valeur prise avec les impulsions femtosecondes SP.

équivalentes à celles obtenues avec les impulsions femtosecondes mais pour des fluences laser moins importantes. En particulier, nous avons constaté qu'une double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps de  $1 \text{ J/cm}^2$  induit un signal d'émission des raies des atomes de cuivre et de zinc neutre étudiées ici équivalent à celui généré par une impulsion femtoseconde de  $2 \text{ J/cm}^2$ . De même, le signal des raies ioniques induit par une impulsion longue de durée 10 ps de  $2.5 \text{ J/cm}^2$  équivaut à celui associé à une impulsion femtoseconde de  $3.5 \text{ J/cm}^2$ . Enfin, ce même signal d'émission ionique est deux fois plus important avec une impulsion longue de 10 ps à  $5 \text{ J/cm}^2$  qu'avec une impulsion femtoseconde de même énergie. Les fluences laser testées dans cette étude ne permettent pas de retrouver avec une impulsion femtoseconde un signal d'intensité d'émission ionique comparable à celui obtenu avec l'impulsion longue de 10 ps à  $5 \text{ J/cm}^2$ .

Les observations décrites ci-dessus permettent également de tirer plusieurs conclusions sur les mécanismes impliqués dans la réponse de l'émission optique du plasma d'ablation à une mise en forme temporelle du dépôt énergétique en impulsion étirée jusqu'à des durées de l'ordre de 10 ps et en doubles impulsions avec un temps de séparation atteignant 14 ps. Tout d'abord, à fluence réduite voisine de  $1 \text{ J/cm}^2$  la mise en forme entraîne l'augmentation de la quantité de gaz neutre produite par l'ablation. De façon générale, l'étalement de la durée du dépôt énergétique favorise la diffusion thermique au sein du matériau irradié, ce qui permet le chauffage d'un plus grand volume de matière. L'explosion de phase est le mécanisme dominant l'ablation aux faibles fluences et de ce point de vue, la distribution en double impulsion (chacune de durée de quelques centaines de femtosecondes) maintient une compression (pendant les premières picosecondes de l'interaction) plus importante que celle en impulsion longue. Ceci augmente l'efficacité de l'explosion de phase et de la génération de gaz à l'état neutre.

Lorsque la fluence est plus importante ( $2.5 \text{ J/cm}^2$ ), l'augmentation plus faible qu'en basse fluence du signal d'émission des atomes neutres indique que l'on approche de la saturation des mécanismes de production de gaz neutre. Néanmoins, le caractère ultra-bref des doubles impulsions favorise toujours l'explosion de phase conduisant à une production d'espèces neutres accrue. L'amplification du signal ionique dénote principalement un accroissement du volume dont les conditions de température et de densité sont adaptées à la production des ions Cu-II et Zn-II. Nous avons en effet établi au paragraphe précédent que dans nos conditions de fluence, la température de la surface est suffisante pour produire des ions (même si leur nombre est insuffisant pour autoriser la détection des lignes d'émission associées). De plus, on peut utiliser ici les résultats concernant la structuration spatiale du plasma présentés au paragraphe 4.2.3. L'évolution comparée des raies de Cu-I et Zn-I indique que dans ce régime énergétique, la mise en forme temporelle n'entraîne pas de changement sensible des gradients de température et de densité au sein du plasma (constance des rapports  $N_{Zn-I}/N_{Cu-I}$  avérée par l'absence de variation des  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  et de la température). Nous supposons donc que la mise en forme temporelle des impulsions femtosecondes provoque une meilleure absorption de l'énergie incidente. Cela conduit le panache d'ablation à des températures plus importantes tout en

conservant des profils de température et de densité similaires à ceux induits par une impulsion femtoseconde. Ceci permet une production accrue d'atomes ionisés une fois dont nous détectons l'émission, ainsi que probablement d'espèces plus fortement ionisées dont l'émission n'est pas étudiée. L'amélioration de l'absorption s'explique d'une part par l'étalement temporel du dépôt énergétique qui autorise une diffusion de la chaleur plus efficace. D'autre part, on peut supposer que le début du dépôt énergétique (la première impulsion) induit une situation favorable, en termes de densité et de température, à l'absorption de l'énergie restante.

Enfin, pour la fluence maximum que nous avons étudiée ( $\sim 5 \text{ J/cm}^2$ ) l'émission des neutres est totalement saturée et celle des ions augmente faiblement. Néanmoins, la forte réduction des rapports  $I_{Zn-I}/I_{Cu-I}$  avec les doubles impulsions indique une diminution de  $N_{Zn-I}/N_{Cu-I}$ . Ce rapport est associé aux extensions respectives des zones du plasma occupées par les atomes de cuivre et de zinc neutres. Comme nous l'avons exposé au paragraphe 4.2.3, la différence de ces extensions est reliée aux gradients de température et de densité au sein du plasma. On peut alors supposer que les doubles impulsions conduisent à un profil de température abrupt avec une température élevée à l'avant du plasma. On obtient donc un plasma composé d'atomes fortement ionisés (supérieurs à Cu-II et Zn-II) en quantité significative. De même, la température à l'avant du panache d'ablation est augmentée par l'allongement de la durée des impulsions mais dans une moindre mesure (plus apte à produire des atomes ionisés une fois). Les distributions temporellement étirées autorisent ainsi un contrôle significatif sur la quantité de Cu-II et Zn-II produite. Quoiqu'il en soit, les résultats de ce paragraphe indiquent que les domaines de faible et moyenne fluence présentent une sensibilité importante à la mise en forme temporelle. Dans la suite, nous réaliserons donc des optimisations par algorithme génétique dans ces gammes énergétiques.

## 4.4 Optimisations par algorithme génétique

Dans ce paragraphe, nous allons présenter trois optimisations de la mise en forme temporelle des impulsions laser basées sur l'algorithme génétique décrit au chapitre 2 avec l'émission optique du plasma en tant que feedback. Le premier objectif sera de modifier le rapport des intensités d'émission des atomes de cuivre et de zinc afin de tenter d'induire une ablation sélective de l'un ou l'autre de ces éléments. La seconde optimisation visera à augmenter l'intensité de l'émission du plasma dans un régime basse fluence laser, puis nous présenterons l'optimisation de l'intensité du signal ionique à plus forte fluence laser.

### 4.4.1 Optimisation du rapport des intensités d'émission du cuivre et du zinc

L'objectif de l'optimisation présentée dans ce paragraphe est de modifier le rapport de l'intensité d'émission optique d'une raie de cuivre neutre et d'une raie de zinc neutre afin d'induire une ablation sélective de l'un ou l'autre des éléments. Cette problématique présente des implications importantes au niveau d'applications comme l'analyse chimique par spectroscopie de l'émission optique du plasma ou l'usinage par ablation laser mais aussi à un niveau plus fondamental concernant la compréhension des mécanismes d'ablations des matériaux métalliques composés.

Pour réaliser cette optimisation, nous avons utilisé des impulsions de  $4.2 \text{ J/cm}^2$ . Les raies de Cu-I à  $328.272 \text{ nm}$  (d) et de Zn-I à  $330.3 \text{ nm}$  (e), présentées sur la figure 4.16, sont utilisées comme référence pour la boucle de rétroaction de l'algorithme évolutionnaire. Les acquisitions

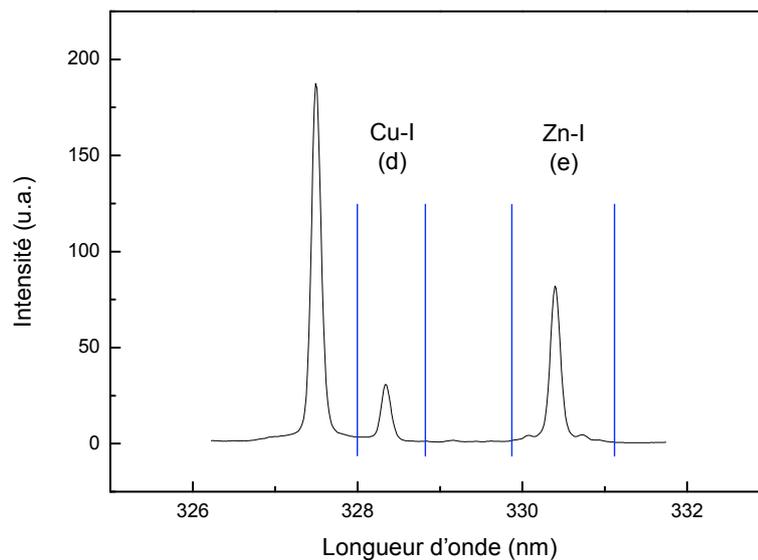


FIGURE 4.16 – Raies spectroscopiques de cuivre neutre à  $328.272 \text{ nm}$  (d) et de zinc neutre à  $330.3 \text{ nm}$  (e).

spectroscopiques de l'émission du plasma sont réalisées avec le réseau de diffraction haute résolution. Les paramètres temporels des acquisitions sont les mêmes que ceux utilisés précédemment (délai après l'impulsion laser  $t_{acq} = 100$  ns et durée de l'acquisition  $\delta t = 300$  ns). Le fitness est défini comme :

$$f = \left( \frac{I_{Cu-I}}{I_{Zn-I}} \right)^2 \quad (4.2)$$

avec  $I_{Cu-I}$  et  $I_{Zn-I}$  les intensités associées aux raies de cuivre neutre à 328.272 nm (d) et de zinc neutre à 330.3 nm (e).

La convergence de l'algorithme est lente indiquant une optimisation peu efficace. On parvient néanmoins à obtenir la forme temporelle optimisée présentée dans la figure 4.17 (partie I). Elle est formée d'une série de pics femtosecondes s'étendant sur environ 11 ps. L'évolution de l'intensité d'émission des raies utilisées pour l'optimisation est représentée sur la figure 4.17 (partie II). On constate que l'intensité de la raie de cuivre neutre (d) est divisée par 1.37 tandis que celle de la raie de zinc neutre est divisée par 1.55. Ceci correspond à une augmentation du rapport  $I_{Cu-I}/I_{Zn-I}$ . Nous constatons, de plus, que l'impulsion optimisée conduit à l'augmentation de l'intensité de raies de cuivre et de zinc ionisés (dont les caractéristiques spectroscopiques ne sont pas connues [119]). Nous pensons donc que la variation du rapport  $I_{Cu-I}/I_{Zn-I}$  n'est pas provoquée par une ablation préférentielle du cuivre, mais plutôt par une modification des gradients de température et de densité au sein du plasma comme nous l'avons observé dans le cas de l'irradiation par une double impulsion (paragraphe 4.3).

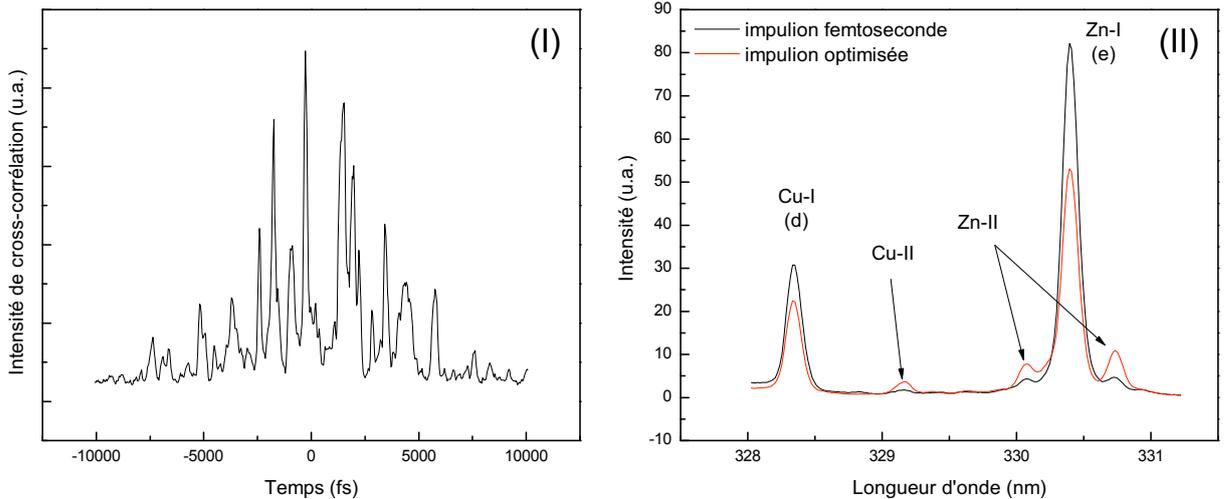


FIGURE 4.17 – (I) Forme temporelle de l'impulsion laser optimisée. (II) Intensité des raies spectroscopiques utilisées pour l'optimisation induites par les impulsion femtoseconde et optimisée.

Quoi qu'il en soit, la variation du rapport  $I_{Cu-I}/I_{Zn-I}$  est trop faible pour être réellement significative. Nous avons appliqué la même procédure d'optimisation avec un fitness inversé pour augmenter l'intensité émise par le zinc neutre devant celle émise par le cuivre neutre et nous avons obtenu le même type de résultat. Nous avons alors élargi nos investigations en employant de nouvelles raies d'émission pour l'optimisation (triplet à 334.754 nm et raie à 468.08 nm pour le zinc neutre et raie à 324.754 nm pour le cuivre neutre) et en modifiant l'énergie des impulsions (1.2 et 2.7 J/cm<sup>2</sup>), mais nous avons toujours obtenu le même type de résultat.

Nous supposons donc qu'en réponse à une irradiation laser, dans la gamme énergétique étudiée ici (de 1 à 5 J/cm<sup>2</sup>) et quelle soit la forme temporelle des impulsions laser dans le domaine associé aux capacités du modulateur de lumière (de l'impulsion femtoseconde jusqu'à une distribution arbitraire de durée 14 ps), le laiton ne se comporte pas comme le simple mélange de deux métaux (cuivre et zinc) dont on pourrait engendrer l'ablation sélective, mais comme un nouveau métal sous forme de solution solide. Néanmoins, les modifications de l'état d'excitation du plasma d'ablation, engendrées par la mise en forme temporelle des impulsions laser, laissent espérer des résultats intéressants lors de l'ablation de matériaux composés dont l'un des éléments est volatile (oxydes, nitrures ...).

Nous allons maintenant explorer les possibilités de contrôle de l'excitation du plasma d'ablation dans différentes conditions énergétiques.

#### 4.4.2 Optimisation du signal des espèces neutres à basse énergie

Cette seconde optimisation a pour objectif d'augmenter l'intensité lumineuse émise par les transitions atomiques des atomes du plasma d'ablation induit par des impulsions de basse fluence laser  $F = 1.2$  J/cm<sup>2</sup>. L'augmentation du signal optique émis par le plasma d'ablation est un enjeu important pour l'analyse chimique des matériaux par spectroscopie de l'émission optique de la matière ablatée. Une meilleure canalisation de l'énergie des impulsions laser vers la phase gazeuse permet d'une part d'améliorer la détection du signal et d'autre part de limiter la quantité d'énergie dissipée par d'autres canaux risquant d'accroître l'endommagement du matériau irradié.

Dans la gamme des basses fluences laser, nous avons vu que l'émission ionique n'est pas détectée. Le feedback guidant l'optimisation est fourni par l'émission des atomes de cuivre et de zinc neutres à travers les raies (a à f) en enregistrant le signal compris dans la fenêtre spectrale d'environ 66 nm de large centrée à 330 nm (figure 4.18 partie I). Afin d'augmenter la sensibilité de l'optimisation aux changements de l'intensité, le fitness est choisi comme le carré de la somme de l'intensité dans la fenêtre spectrale sélectionnée. Nous rappelons que chaque acquisition comporte 45 impulsions et est moyennée 5 fois. L'algorithme converge et permet d'obtenir une forme temporelle optimisée composée d'une série de pics femtosecondes s'étendant sur 14 ps. L'aspect discret de la distribution optimisée semblant dominant, nous

avons défini une distribution temporelle en double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps dont nous comparons les effets sur l'émission du plasma à ceux des impulsions femtosecondes SP et de la forme optimisée OP1. Les profils temporels de la forme optimisée (OP1) et de la double impulsion de délai 14 ps (DP 14 ps) sont enregistrés par le dispositif de cross-corrélation et sont reportés sur la figure 4.18 (II). On peut constater que la double impulsion n'est pas symétrique. Ceci est dû aux limitations du modulateur spatial de lumière. Le délai de 14 ps de la double impulsion correspond à la limite du domaine temporel accessible.

L'émission dans la zone spectrale étudiée en fonction des différentes formes temporelles est présentée dans la figure 4.19 (I). L'augmentation de l'intensité dans cette fenêtre est intégralement associée à l'accroissement de l'intensité d'émission des transitions atomiques de cuivre et de zinc neutres (raies a à f). L'emploi de la forme temporelle optimisée OP1 permet de multiplier le signal émis dans la zone spectrale étudiée par environ 2.49. La distribution en double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps (DP 14 ps) engendre une amplification très proche avec un facteur multiplicatif de 2.54.

L'optimisation temporelle du dépôt de l'énergie laser afin d'augmenter l'intensité d'émission des espèces neutres du plasma dans un régime de faible fluence laser conduit à une forme temporelle proche d'une distribution en double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps. Conformément aux résultats du paragraphe précédent, nous constatons l'importance du caractère discret (série de pics ultra-brefs) du couplage énergétique suggérant une forte implication du mécanisme d'explosion de phase pour ce domaine énergétique. En effet, pour cette gamme de fluence laser, l'éjection de matière est dominée par la production d'une mixture de gaz et de liquide dans des proportions qui dépendent du taux de nucléation homogène (équation 1.7). L'accroissement de la quantité de gaz produite dépend donc d'une part de la quantité de ma-

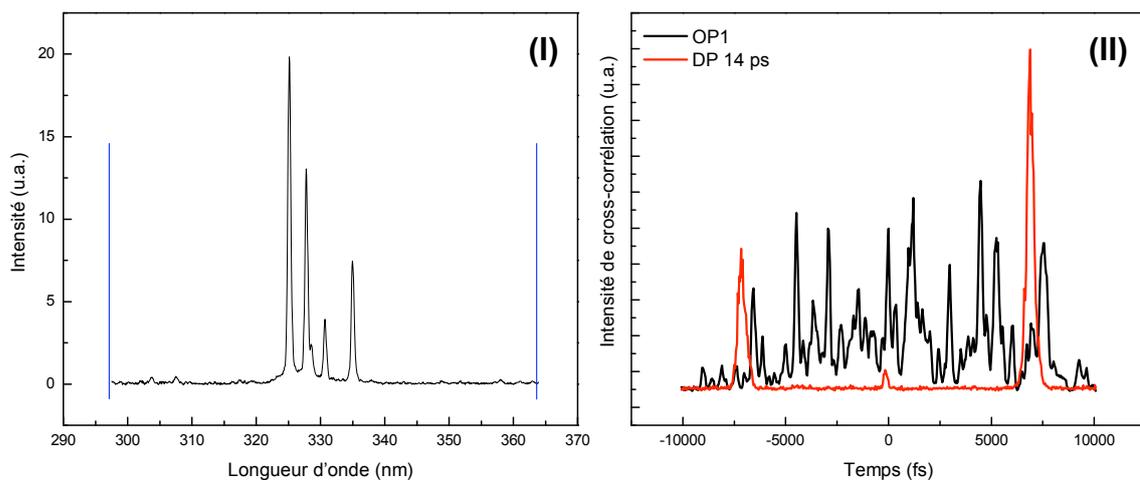


FIGURE 4.18 – (I) Fenêtre spectral utilisée pour l'optimisation. (II) Forme temporelle optimisée OP1 et double impulsion avec un délai de 14 ps.

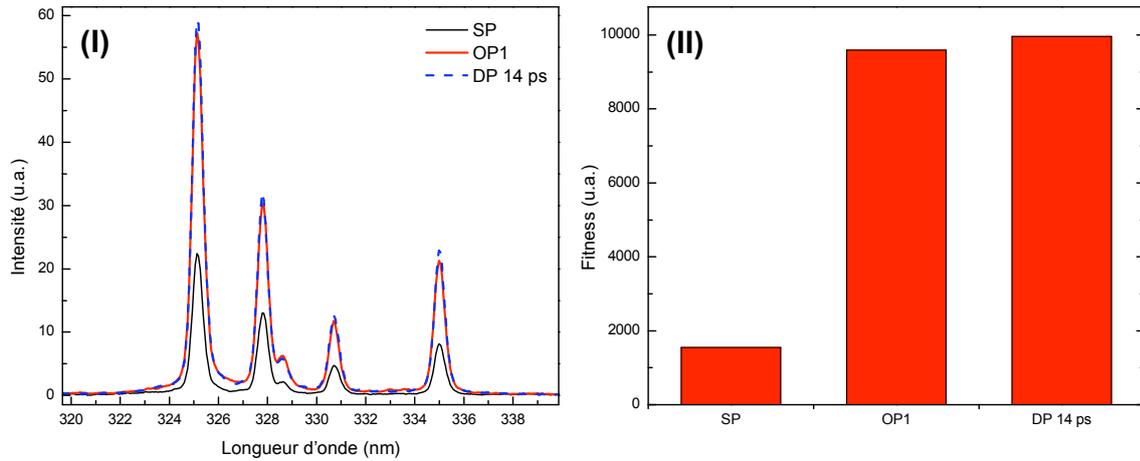


FIGURE 4.19 – (I) Spectres dans la fenêtre d’optimisation induits par l’impulsion femtoseconde SP, l’impulsion optimisée OP1 et la double impulsion avec un délai de 14 ps. (II) Comparaison des valeurs des fitness pour ces trois distributions temporelles.

tière impliquée qui croît avec le volume chauffé et d’autre part de l’état de métastabilité atteint par le liquide. Le premier élément est favorisé par l’étalement temporel du dépôt d’énergie qui autorise une meilleure diffusion thermique, tandis que le caractère discret et ultra-bref des pics laser successifs augmente le second en maintenant la compression du matériau dans les premiers instants de l’interaction, phénomène propre au régime femtoseconde. La relaxation de cet état chaud et pressurisé propulse le matériau au-delà de la limite de coexistence du liquide et du gaz sous forme liquide homogène déclenchant la nucléation homogène et l’explosion de phase. On comprend donc que l’optimisation de l’intensité d’émission des neutres dans ce domaine énergétique passe par une augmentation de la quantité de gaz produite au cours de l’ablation. La structure temporelle du dépôt énergétique la plus favorable est alors une séquence de pics ultra-brefs.

Nous rappelons que les formes temporelles de l’impulsion optimisée et de la double impulsion avec un délai de séparation de 14 ps correspondent à la limite haute du domaine temporel accessible à notre dispositif de mise en forme. Il a été reporté dans la littérature des facteurs d’amplification de l’intensité d’émission optique du plasma plus importants que ceux observés ici en utilisant des doubles impulsions avec des délais plus longs [155].

Nous allons maintenant explorer les possibilités de maîtrise du panache d’ablation à plus haute fluence laser.

### 4.4.3 Optimisation du signal des espèces ionisées à forte énergie

Nous présentons dans ce paragraphe l'optimisation du signal des espèces ionisées du plasma par la mise en forme temporelle d'impulsions laser de fluence plus élevée que dans le paragraphe précédent. Bien que l'intérêt pour l'analyse chimique des matériaux par LIBS déjà citée ci-dessus soit toujours présent, ces conditions de plus haute fluence laser nous permettent d'élargir les implications potentielles de nos résultats aux techniques de dépôt de couches minces par ablation laser (PLD). Dans ce cadre, la maîtrise éventuelle de l'état d'excitation du plasma laisse espérer une possible influence sur la réactivité des panaches d'ablation, paramètre important en particulier pour la réalisation de films minces de matières composés sous atmosphère résiduelle (oxydes, nitrures ...).

Nous avons vu que, lorsque l'apport énergétique est plus important (impulsions de fluence laser supérieure à  $3 \text{ J/cm}^2$ ), l'émission optique du plasma est partagée entre les rayonnements provenant des espèces neutres et des espèces ionisées. Nous fixons donc la fluence laser des impulsions à  $4.2 \text{ J/cm}^2$  afin de pouvoir considérer les effets de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur l'évolution des intensités d'émission des atomes ionisés une fois. Il est alors possible de comparer leur comportement à celui des transitions d'atomes neutres. Nous avons tenté d'amplifier l'intensité d'émission d'un groupe de raies comprises entre 490 et 496 nm associées aux transitions de Cu-II (u, v, x, z, aa, ab et ac) et de Zn-II (w et y) en utilisant la boucle adaptative basée sur l'algorithme génétique (en utilisant toujours 45 impulsions par acquisitions avec un moyennage sur 5 mesures). Pour cela, nous avons défini deux contraintes pour guider la sélection des différentes distributions temporelles (feedback). La première s'appuie uniquement sur l'acquisition du signal ionique des raies citées ci-dessus, et le fitness  $f_1$  est défini comme le carré de la somme de l'intensité collectée entre 490 et 496 nm (en rouge sur la figure 4.20 partie I) :

$$f_1 = \left( \sum_{ions} I \right)^2 \quad (4.3)$$

Nous utilisons donc un feedback constitué par l'intensité absolue des raies à amplifier.

Dans un second temps, nous avons tenté d'atteindre le même objectif (amplification du signal ionique) en prenant en compte l'émission de la raie de zinc neutre à 481.05 nm (s) comme un facteur réduisant le fitness (en bleu sur la figure 4.20 partie I). L'optimisation est alors contrainte par l'évolution comparée des raies ioniques et de la raie neutre en prenant le fitness :

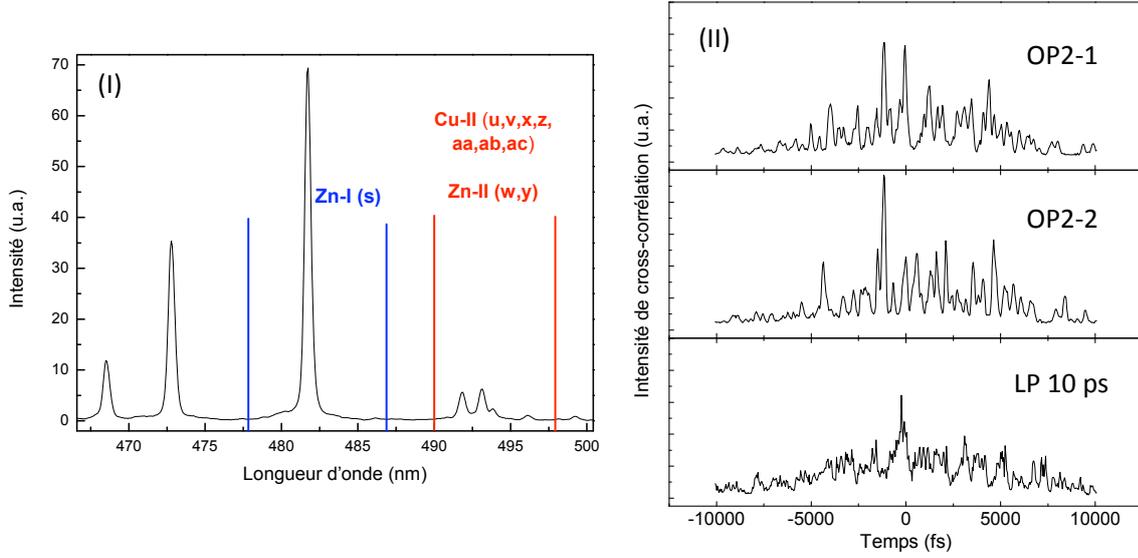


FIGURE 4.20 – (I) Raies spectrales optimisées. (II) Formes temporelles optimisées OP2-1, OP2-2 et impulsion étirée de durée 10 ps (LP 10 ps).

$$f_2 = \frac{\left( \sum_{ions} I \right)^2}{\left( \sum_{neutre} I \right)^2} \quad (4.4)$$

L'optimisation basée sur l'intensité absolue des ions (fitness  $f_1$  équation 4.3) conduit à la forme optimisée OP2-1 alors que celle basée sur l'intensité d'émission des ions relative à l'intensité d'émission de la raie neutre (fitness  $f_2$  équation 4.4) permet de définir la distribution temporelle OP2-2 reportée sur la figure 4.20 partie II. Dans les deux configurations, la meilleure mise en forme fournie par l'algorithme est une distribution fortement étalée temporellement (de l'ordre de 15 ps) présentant de nombreux pics femtosecondes très rapprochés les uns des autres. Le caractère étiré des ces distributions semble dominant. Nous avons en effet vu plus haut (paragraphe 4.3) que, dans cette gamme énergétique, les distributions étirées sont plus efficaces que les doubles impulsions pour amplifier l'émission des ions. Nous avons donc comparé les effets générés sur l'émission optique du panache d'ablation par les distributions optimisées OP2-1 et OP2-2 avec ceux induits par une impulsion étirée de durée d'environ 10 ps (LP 10 ps dont la trace de cross-corrélation est donnée sur la figure 4.20 partie II). Nous constatons qu'au niveau de la distribution temporelle de l'énergie, les mises en formes temporelles OP2-1, OP2-2 et LP 10 ps sont semblables.

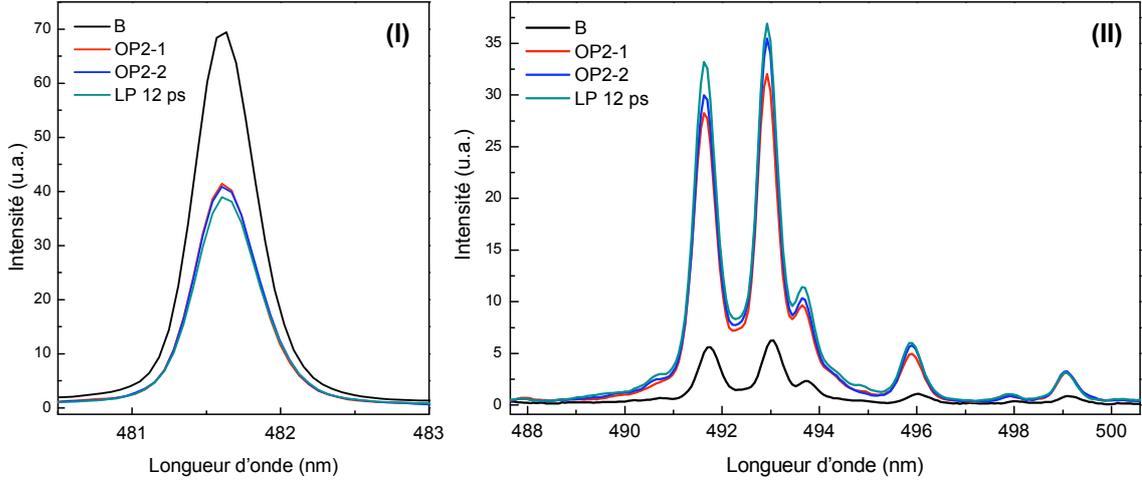


FIGURE 4.21 – Intensité des raies neutre (partie I) et ioniques (partie II) avec l’impulsion femtoseconde SP, les impulsions optimisées OP2-1 et OP2-2, et l’impulsion étirée de durée 10 ps.

Les spectres d’émission induits par les impulsions femtosecondes (SP) ainsi que par les deux formes temporelles optimisées (OP2-1 et OP2-2) et l’impulsion étirée de durée 10 ps (LP 10 ps) sont présentés sur la figure 4.21 avec la raie de Zn-I (s) dans la partie I et les raies de Cu-II et Zn-II dans la partie II. Encore une fois, du point de vue du comportement de l’intensité des raies d’émission, les trois formes temporelles issues de l’optimisation (OP2-1, OP2-2 et LP 10 ps) sont similaires. Avec ces trois configurations temporelles du dépôt de l’énergie laser incidente, le signal de la raie de zinc neutre est réduit par rapport à celui induit par les impulsions femtosecondes SP tandis que les signaux provenant des espèces ionisées une fois sont fortement augmentés. En reprenant le facteur multiplicatif pour caractériser l’évolution des intensités d’émission par rapport à la situation induite par les impulsions femtosecondes, on trouve pour l’émission des ions :  $M_{OP2-1}^{II} = 4.7 \pm 0.5$ ,  $M_{OP2-2}^{II} = 5.0 \pm 0.5$  et  $M_{LP10ps}^{II} = 5.5 \pm 0.6$  et pour la raie (s) de Zn-I :  $M_{OP2-1}^I = 0.63 \pm 0.07$ ,  $M_{OP2-2}^I = 0.64 \pm 0.07$  et  $M_{LP10ps}^I = 0.63 \pm 0.07$ . La similarité des ces trois formes temporelles est confirmée par la comparaison des modifications qu’elles induisent sur le spectre d’émission du plasma, mais certaines différences apparaissent.

Tout d’abord, OP2-2 semble permettre une meilleure amplification des ions que OP2-1. Nous supposons que ce résultat est dû à la robustesse accrue de la procédure d’optimisation lorsque le fitness est défini à partir du rapport d’intensité de plusieurs raies. Ce dernier est donc particulièrement adapté à des situations où la globalité du signal optimisé est susceptible de fluctuer. Deuxièmement, on constate que la forme étirée de durée 10 ps (LP 10 ps) est mieux adaptée à la contrainte de l’optimisation que les deux formes OP2-1 et OP-2 tant du point de vue de la réduction du signal émis par les neutres que de l’amplification de l’émission des atomes ionisés une fois. Ceci provient d’une limitation de l’espace de recherche accessible à l’algorithme. En effet, pour limiter la durée de l’optimisation les 640 pixels du modulateur de phase sont

groupés par 3. A contrario, lorsque nous employons des formes temporelles dont la phase est définie analytiquement (comme c'est le cas pour les impulsions étirées ou les doubles impulsions pré-définies), chaque pixel du modulateur est utilisé séparément pour la mise en forme. Ceci implique, en particulier, que l'algorithme génétique ne dispose pas de la résolution spectrale nécessaire pour reproduire des formes telles que LP 10 ps et permet de comprendre la légère différence d'adaptation entre OP2-1 (-2) et la forme allongée pré-définie LP 10 ps. On conclut donc que la meilleure forme que nous pouvons produire pour amplifier le signal d'émissions des ions d'un plasma généré par des impulsions de  $4.2 \text{ J/cm}^2$  est la distribution temporelle la plus étirée que nous pouvons atteindre LP 10 ps.

Les températures mesurées pour chacune des formes temporelles restent voisines de 4000 K. On ne peut donc pas expliquer les différences observées sur le spectre d'émission en fonction des différentes distributions temporelles par un simple changement de température de l'ensemble du plasma ou par une réduction de la température des neutres. Comme nous l'avons établi au paragraphe précédent, l'utilisation d'impulsions étirées modifie la fraction de gaz et de liquide composant la matière ablatée et conduit à une augmentation de la température de la surface. Nous avons supposé que l'explosion de phase était moins efficace avec des impulsions longues (réduction de l'émission des neutres par réduction du nombre de neutres), plus d'énergie étant canalisée dans le gaz. La surface du plasma est donc plus chaude et l'émission des atomes ionisés est favorisée. En effet, l'augmentation de température contribue à l'augmentation du signal jusqu'à ce que la température atteinte en surface entraîne l'ionisation totale des Zn-II et Cu-II, alors qu'en parallèle, le volume de matière concerné par cet état d'ionisation augmente lui aussi. En résumé, les comportements observés avec l'impulsion étirée LP 10 ps et les formes optimisées OP2-1 et OP2-2 s'expliquent par un canalisation de l'énergie vers la phase gazeuse en privilégiant le mécanisme de fragmentation au détriment de celui d'explosion de phase qui produit l'éjection d'une mixture de liquide et de gaz neutre.

Nous allons maintenant étudier l'impact des différentes formes temporelles des impulsions présentées ici sur l'ensemble de l'émission optique du plasma d'ablation en fonction de la fluence laser.

## 4.5 Influence de la mise en forme temporelle des impulsions en fonction de l'énergie : Equivalence « énergie - forme temporelle »

Afin de compléter ce chapitre sur la réponse de l'émission optique du panache d'ablation du laiton à une mise en forme temporelle des impulsions laser qui le produisent, nous avons réalisé une étude de l'émission induite par les formes remarquables des deux paragraphes précédents en fonction de la fluence laser. Pour cela, nous avons fait varier la fluence laser de  $0.6 \text{ J/cm}^2$  à  $4.2 \text{ J/cm}^2$  en enregistrant dans chaque cas les intensités de l'ensemble des raies accessibles (table 4.2). En plus d'apporter des informations complémentaires à propos de l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur l'émission optique du plasma, cette démarche nous permet de valider la pertinence des optimisations en prenant en compte l'ensemble des raies spectroscopiques étudiées.

Pour avoir une vision large du comportement de l'émission du plasma en fonction de la mise en forme temporelle et de la fluence laser, nous avons cumulé les intensités des raies de Cu-I et Zn-I d'une part et les raies de Cu-II et Zn-II d'autre part. La figure 4.22 donne les intensités cumulées des raies neutres (partie I) et des raies issues des atomes de cuivre et de zinc ionisés une fois (partie II) en fonction de la fluence laser pour les impulsions femtosecondes non mises en forme (SP), la distribution optimisée pour l'augmentation du signal à basse fluence laser (OP1), la double impulsion de délai 14 ps (DP 14 ps), les deux formes optimisées pour l'amplification du signal ionique (OP2-1 et OP2-2) et enfin l'impulsion longue de durée 10 ps (LP 10 ps).

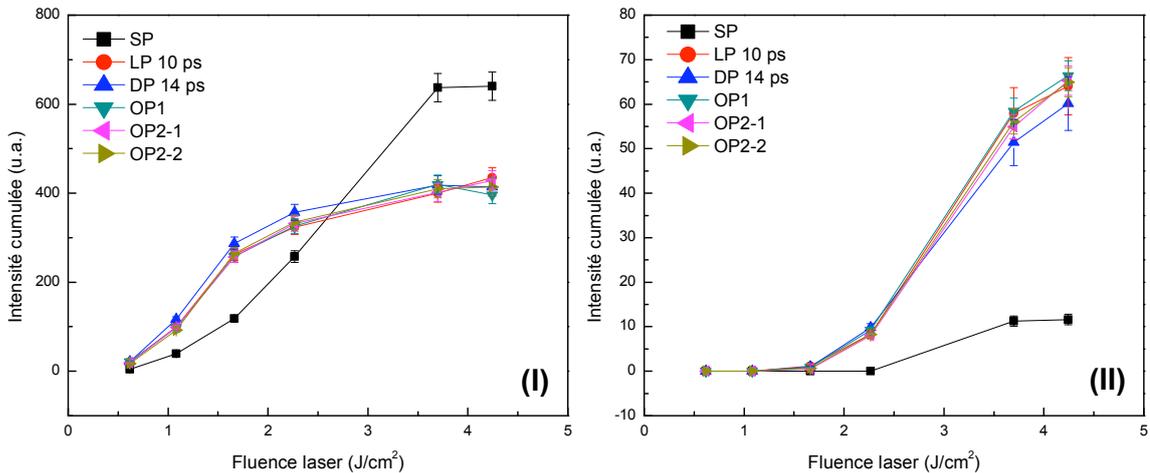


FIGURE 4.22 – Intensité sommée des raies neutres (partie I) et ioniques (partie II) avec l'impulsion femtoseconde SP, les impulsions optimisées OP2-1 et OP2-2, l'impulsion étirée LP de durée 10 ps et la double impulsion DP avec un délai de séparation de 14 ps en fonction de la fluence laser.

Au premier abord, on constate que toutes les distributions mises en forme amplifient le signal émis par les espèces neutres par rapport aux impulsions femtosecondes jusqu'à environ  $2.5 \text{ J/cm}^2$ . En particulier, pour obtenir une intensité d'émission des neutres comparable à celle induite par DP 14 ps à  $1.1 \text{ J/cm}^2$ , il faut employer des impulsions SP de  $1.7 \text{ J/cm}^2$ . Au-delà de  $2.5 \text{ J/cm}^2$ , les impulsions SP engendrent l'émission maximum des neutres (vis à vis des autres formes temporelles). Le signal de l'émission ionique est quant à lui systématiquement amplifié lorsque l'on emploie l'une des formes optimisées quelle que soit la fluence laser. Avec les impulsions femtosecondes SP, le signal émis par les espèces ioniques est détecté à partir de  $3 \text{ J/cm}^2$  alors que l'emploi d'une des distributions optimisées abaisse le seuil de détection à  $1.7 \text{ J/cm}^2$ . Dans ces deux cas, on peut dire qu'il existe une forme d'équivalence entre l'énergie et la forme temporelle des impulsions. En optimisant la forme temporelle de l'impulsion laser, on peut générer une émission optique similaire à celle induite par une impulsion non mise en forme de fluence plus élevée. Cet aspect de la mise en forme temporelle présente un intérêt par rapport aux applications d'analyse chimique par spectroscopie optique du plasma d'ablation (LIBS). L'énergie est en effet couplée plus efficacement aux espèces émettrices réduisant dans le même temps le risque d'endommagement de la cible.

Par ailleurs, l'étude comparée de l'évolution de l'émission des neutres et de celle des ions permet de montrer que la détection du signal ionique est corrélée avec une saturation de l'accroissement du signal des neutres et ce quelle que soit la forme temporelle employée. Cette saturation s'observe entre 3 et  $3.5 \text{ J/cm}^2$  pour les impulsions SP et au voisinage de  $2 \text{ J/cm}^2$  pour les autres distributions temporelles. Ces observations renforcent la conclusion que la mise en forme temporelle des impulsions laser influence fortement le couplage énergétique vers la phase gazeuse de la matière ablatée. En particulier, au dessus du seuil de détection de l'émission ionique, on constate que l'étalement temporel du dépôt énergétique permet de favoriser l'ionisation dans le panache d'ablation (chauffage du matériau en surface) au détriment des mécanismes de production de gaz neutre tels que l'explosion de phase (plus en profondeur).

## 4.6 Résumé et conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'étude de l'ablation du laiton (CuZn) en fonction de la mise en forme temporelle d'impulsions laser femtosecondes. Ceci est réalisé à travers l'analyse de l'émission optique du plasma associée à l'éjection de la matière. Nous avons dans un premier temps vérifié l'hypothèse de l'ablation de la cible en proportion stoechiométrique, ou ablation « congruente », avec l'augmentation du nombre d'impulsions laser reçu par la zone irradiée.

Nous avons par la suite étudié le comportement de l'émission du plasma pour des impulsions femtosecondes non mises en forme en fonction de la fluence laser. Des seuils de détections de l'émission des espèces neutres et ionisés une fois ont été mis en évidence :  $F_{th-I} \sim 0.5 \text{ J/cm}^2$  et  $F_{th-II} \sim 3 \text{ J/cm}^2$ . La température d'excitation des atomes de cuivre neutres est mesurée à partir de  $1 \text{ J/cm}^2$  et est trouvée constante :  $T_{Cu-I} \sim 4000 \text{ K}$ . L'imagerie directe du panache d'ablation en basse et haute fluences laser nous a permis d'établir l'augmentation du nombre de collisions au sein du plasma avec l'augmentation de la fluence laser. Nous avons de plus constaté que le régime haute fluence laser engendre une composante rapide à l'avant du plasma qui est associée aux ions.

Nous supposons que, dans le régime basse fluence laser, la surface du matériau atteint une température suffisante pour que des ions se forment mais que leur nombre est insuffisant pour permettre la détection. L'ablation est alors principalement réalisée par le mécanisme d'explosion de phase qui produit une mixture de liquide et de gaz neutre dominant l'émission optique du plasma. L'augmentation de la fluence laser s'accompagne d'un accroissement du volume chauffé par l'énergie incidente. La fraction du matériau concernée par l'explosion de phase augmente jusqu'à ce que l'ablation de la surface soit dominée par la fragmentation et la transformation intégrale en plasma. Au-delà de ce stade, la fraction de matériau ablatée par explosion de phase n'augmente plus (saturation de la production des atomes neutres dans le plasma) tandis que les couches superficielles sont excitées de plus en plus intensément. Le signal émis par les atomes ionisés une fois augmente alors par accroissement du nombre d'émetteurs (jusqu'à ce que l'excitation à l'avant du plasma produise des éléments plus fortement ionisés). La production d'atomes neutres par explosion de phase est découplée des conditions d'excitation de la surface. Ceci explique la constance de la température des atomes de cuivre neutres. Nous supposons que, comme dans le cas de l'aluminium, le plasma d'ablation obtenu présente un profil de température constant au voisinage de la surface et qui augmente lorsqu'on s'en éloigne. La différence des potentiels d'ionisation des atomes de cuivre et de zinc laisse supposer une extension plus importante de la zone occupée par les atomes de zinc neutres que de celle occupée par les atomes de cuivre. La proportion de cet écart est fixée par la dynamique de la croissance de la température et de la baisse de la densité atomique avec la distance à la surface. La comparaison des intensités d'émission du Cu-I et du Zn-I suggère que dès  $1 \text{ J/cm}^2$ , le zinc et le cuivre sont totalement ionisés en surface. L'augmentation de fluence laser au-delà de ce

seuil ne change pas de façon importante la dynamique de la croissance du profil de température.

Nous avons poursuivi notre étude en analysant la réponse de l'émission optique du plasma à la mise en forme temporelle du dépôt énergétique suivant des distributions pré-définies : des impulsions de durée étirée jusqu'à 10 ps et des doubles impulsions avec des délais de séparation atteignant 14 ps.

- En régime de basse fluence laser (environ  $1.3 \text{ J/cm}^2$ ), nous avons constaté une amplification du signal émis par les neutres. Ce phénomène est associé à une augmentation de la quantité d'atomes neutres dans le plasma. Nous supposons que cet effet est dû à une augmentation de l'absorption de l'énergie incidente et de la diffusion thermique (permise par l'allongement de la durée du dépôt énergétique) qui engendrent une augmentation du volume chauffé. Les distributions du type double impulsion couplent l'augmentation du volume chauffé au maintien de la compression initiale associée aux impulsions femtosecondes. Ceci favorise la nucléation homogène du liquide métastable, et donc la production d'atomes neutres par explosion de phase.
- Pour une fluence laser plus importante (environ  $2.5 \text{ J/cm}^2$ ), l'amplification de l'émission des espèces neutres est toujours présente mais plus réduite. Cela dénote un début de saturation des mécanismes de production de gaz neutre. La distribution en double impulsion reste néanmoins la plus efficace pour augmenter l'intensité lumineuse émise par les espèces neutres. D'autre part, l'allongement de la durée du couplage énergétique entraîne un volume ionisé plus important au niveau des couches superficielles du matériau faisant basculer le signal d'émission des atomes ionisés une fois au-dessus du seuil de détection de notre dispositif expérimental. Ceci implique que la mise en forme temporelle autorise un couplage accru de l'énergie vers la fraction gazeuse de la matière éjectée.
- Enfin, à haute fluence laser (environ  $5.4 \text{ J/cm}^2$ ), l'émission des neutres s'avère entièrement saturée tandis que la mise en forme temporelle autorise une faible amplification du signal ionique. Nous avons pu mettre en évidence un impact du changement de la distribution temporelle de l'énergie sur la dynamique des profils spatiaux de température et de densité au sein du plasma avec une augmentation des gradients pour les formes en doubles impulsions et leur réduction pour les impulsions étirées. Nous supposons donc que l'ensemble des formes temporelles testées permettent un meilleur couplage de l'énergie vers la phase gazeuse. Les doubles impulsions engendrent un fort confinement de l'énergie à la surface tandis que les impulsions étirées provoquent une réduction de l'explosion de phase au profit de la fragmentation.

Une boucle d'optimisation adaptative basée sur un algorithme génétique a ensuite été utilisée pour rechercher les formes temporelles adaptées à l'augmentation du signal émis par les

neutres à basse fluence laser ( $1.2 \text{ J/cm}^2$ ) ainsi qu'à l'amplification du signal ionique à haute énergie ( $F = 4.2 \text{ J/cm}^2$ ). La forme optimisée dans l'optique de l'augmentation du signal des neutres à basse fluence laser est une série de pics femtosecondes s'étendant sur 14 ps. Ce résultat confirme que le caractère femtoseconde du dépôt d'énergie est prépondérant et doit être associé à un étalement temporel du dépôt énergétique. L'optimisation du signal ionique à haute fluence laser converge vers une impulsion étirée. Cette forme temporelle favorise la diffusion ionique ainsi qu'une croissance du profil de température au sein du plasma suffisamment lente pour majorer le volume dans lequel les atomes ne sont ionisés qu'une fois. Nous avons de plus tenté, sans succès, de contrôler le ratio des intensités émises par les atomes de cuivre et de zinc neutres afin d'induire l'ablation sélective de l'un des deux éléments. L'absence de résultat pour ce type d'optimisation suggère que, dans les gammes énergétiques et temporelles testées pour les impulsions ( $1$  à  $5 \text{ J/cm}^2$  pour la fluence laser et de l'impulsion femtoseconde à une structure arbitraire s'étendant sur 14 ps pour la distribution temporelle), le laiton ne se comporte pas comme un mélange de zinc et de cuivre mais comme un nouveau métal sous forme de solution solide.

Une étude du comportement de l'émission du plasma induit par les distributions optimisées et les formes pré-définies remarquables (impulsion longue de durée 10 ps et double impulsion avec délai de séparation 14 ps) en fonction de l'énergie a été réalisée. Elle conforte les résultats obtenus précédemment sur l'importance de l'allongement temporel du dépôt énergétique pour l'amplification du signal des neutres à basse fluence laser. En particulier, une double impulsion de délai de séparation de 14 ps et de fluence laser  $1.1 \text{ J/cm}^2$  engendre la même intensité d'émission qu'une impulsion femtoseconde non mise en forme de fluence laser  $1.7 \text{ J/cm}^2$ . A fluence laser plus haute, les impulsions femtosecondes sont les plus efficaces du point de vue de l'émission des espèces neutres. L'allongement temporel du couplage de l'énergie incidente réduit l'émission de ces dernières et favorise l'émission d'espèces plus fortement ionisées. L'utilisation d'une impulsion étirée de durée 10 ps permet d'abaisser le seuil de détection de l'émission des atomes ionisés une fois de  $3 \text{ J/cm}^2$  (pour les impulsions femtosecondes) à  $1.7 \text{ J/cm}^2$ .

De façon globale, les effets de la mise en forme temporelle des impulsions femtosecondes sur l'émission optique du plasma sont associés à :

- une modification de l'efficacité du couplage énergétique de l'impulsion avec le matériau.
- un changement de la répartition entre la matière éjectée sous forme liquide et sous forme gazeuse.
- à une canalisation de l'énergie vers la fraction gazeuse de la matière ablatée.

Les potentialités de maîtrise de l'émission optique du plasma d'ablation font du procédé de mise en forme temporelle des impulsions laser femtosecondes (éventuellement avec l'emploi de boucles adaptatives pour optimiser les distributions à des contraintes particulières) un outil privilégié pour toute application basée sur l'émission optique du plasma. L'équivalence entre une augmentation de la fluence laser d'une impulsion femtoseconde et son étalement temporel

ouvre en particulier des perspectives intéressantes pour les applications d'analyse chimique de matériau par spectroscopie de l'émission optique du plasma (LIBS) permettant d'améliorer la détection du signal sans apport supplémentaire d'énergie. De plus, la maîtrise de l'état d'excitation du plasma à travers la mise en forme temporelle des impulsions présente des intérêts au niveau de la réalisation de couches minces par ablation laser (PLD) en laissant en particulier envisager la possibilité du contrôle de la réactivité des panaches d'ablation.