

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

et de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE « ALEXANDRU IOAN CUZA », IASI, ROUMANIE

Domaine fondamental : Sciences exactes

Domaine de doctorat : Physique

Spécialité : Physique des Plasmas

CARACTERISATION PAR METHODES OPTIQUES ET ELECTRIQUES DU PLASMA PRODUIT PAR ABLATION LASER

présentée et soutenue publiquement

par

Cristian URSU

le 30 Janvier 2010 devant le jury composé de :

Président :	Dumitru LUCA	Professeur, Université „Al. I. Cuza”, Iasi, Roumanie
Rapporteurs :	Michel DUDECK	Professeur, Institut Jean le Rond d'Alembert, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
	Stéphane PELLERIN	Professeur, Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés, Université d'Orléans, France
Membre :	Maria DINESCU	Directeur de Recherches, Institut National de Physique des Lasers, Plasmas et Rayonnements, Bucarest, Roumanie
Directeurs de thèse :	Cristian FOCSA	Professeur, Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Université Lille 1 Sciences et Technologies, France
	Gheorghe POPA	Professeur, Université „Al. I. Cuza”, Iasi, Roumanie

Caractérisation par méthodes optiques et électriques du plasma produit par ablation laser

Cristian URSU

Thèse réalisée en cotutelle entre l'Université « Alexandru Ioan Cuza » Iasi,
Roumanie et l'Université Lille 1 Sciences et Technologies, France

Table des matières

Chapitre I	Introduction générale	1
<hr/>		
<i>I.1</i>	<i>Contexte et motivations</i>	<i>1</i>
<i>I.2</i>	<i>Quelques notions sur le processus d'ablation laser à haute fluence</i>	<i>3</i>
<i>I.2.1</i>	<i>Vue d'ensemble</i>	<i>3</i>
<i>I.2.2</i>	<i>Absorption du rayonnement laser par le matériau. Changement de phase</i>	<i>5</i>
<i>I.2.3</i>	<i>Expansion de la matière évaporée</i>	<i>8</i>
<i>I.2.4</i>	<i>Formation du plasma</i>	<i>9</i>
Chapitre II	Méthodes et techniques de caractérisation du plasma produit par ablation laser	11
<hr/>		
<i>II.1</i>	<i>Introduction</i>	<i>11</i>
<i>II.2</i>	<i>Imagerie rapide par camera ICCD (Intensified Charged Coupled Device)</i>	<i>12</i>
<i>II.3</i>	<i>Spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement</i>	<i>14</i>
<i>II.3.1</i>	<i>Emission continue</i>	<i>16</i>
<i>II.3.2</i>	<i>Emission discrète</i>	<i>17</i>
<i>II.3.2.1</i>	<i>Modèle d'équilibre thermodynamique local (ETL)</i>	<i>18</i>
<i>II.3.2.2</i>	<i>Épaisseur optique et auto – absorption</i>	<i>20</i>
<i>II.3.2.3</i>	<i>Elargissement des raies</i>	<i>21</i>
<i>II.3.3</i>	<i>Détermination de la température et de la densité du plasma</i>	<i>23</i>
<i>II.4</i>	<i>Absorption et fluorescence induites par laser</i>	<i>25</i>
<i>II.5</i>	<i>Diagnostic électrique du plasma par sonde de Langmuir</i>	<i>29</i>
<i>II.5.1</i>	<i>Théorie de la sonde Langmuir</i>	<i>29</i>
<i>II.5.2</i>	<i>Caractérisation du plasma statique</i>	<i>31</i>

II.5.3	Caractérisation d'un plasma en expansion	34
Chapitre III	Mise en œuvre des techniques expérimentales	35
<hr/>		
III.1	Dispositif expérimental mis en place à Lille	35
III.1.1	Imagerie de la plume par caméra ICCD rapide	38
III.1.2	Spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement	39
III.1.3	Sonde de Langmuir dans le mode temps de vol (SL-TOF)	43
III.2	Dispositifs expérimentaux mis en place à Iasi	44
III.2.1	Sonde de Langmuir dans le mode caractéristique courant-tension	45
III.2.2	Absorption laser	48
Chapitre IV	Etude du plasma produit par l'ablation d'échantillons modèles - Al et Cu	51
<hr/>		
IV.1	Imagerie par caméra ICCD rapide et spectroscopie d'émission résolue spatialement et temporellement appliquées à l'étude d'un plasma d'Al ..	52
IV.1.1	Evolution globale du plasma : imagerie rapide dans le domaine UV – visible	52
IV.1.2	Spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement	56
IV.1.3	Température d'excitation du plasma	60
IV.2	Dynamique du plasma créé par ablation laser d'une cible de Cu	64
IV.3	Etude du plasma d'aluminium par absorption laser	67
IV.3.1	Profils d'absorption spatio-temporels et spectraux	68
IV.3.2	Evolution de la densité et de la température	72
IV.4	Investigation des effets induits sur la phase solide	74
IV.5	Conclusions et perspectives	76

Chapitre V	Etude de matériaux céramiques utilisés dans les propulseurs spatiaux à effet Hall	78
<hr/>		
V.1	<i>Etude du BNSiO₂ par irradiation laser impulsionnelle</i>	79
	<i>V.1.1 Effets induits sur la phase solide</i>	80
	<i>V.1.2 Investigations optiques sur la phase gazeuse éjectée</i>	83
V.2	<i>Irradiation du BNSiO₂ par laser fibré continu</i>	88
V.3	<i>Etude de matériaux alternatifs pour les HET</i>	94
	<i>V.3.1 Al₂O₃</i>	95
	<i>V.3.2 MgO</i>	102
V.4	<i>Conclusions et perspectives</i>	106
Chapitre VI	Ablation laser de matériaux complexes : chalcogénures et ferromagnétiques	108
<hr/>		
VI.1	<i>Etude du plasma produit par ablation laser de verres chalcogénures As_xSe_{100-x}</i>	109
	<i>VI.1.1 Motivation</i>	109
	<i>VI.1.2 Investigations optiques</i>	110
	<i>VI.1.3 Etude par sonde Langmuir du plasma produit par ablation de chalcogénures. Courant ionique de saturation</i>	116
VI.2	<i>Investigations électriques (sonde de Langmuir) du plasma produit par ablation de matériaux ferromagnétiques</i>	117
VI.3	<i>Conclusions et perspectives</i>	121
Chapitre VII	Conclusions et perspectives	123
<hr/>		

Publications pendant la thèse	127
Table des figures	129
Liste des tableaux	131
Références bibliographiques	132

Chapitre I

Introduction générale

1.1 Contexte et motivations

Cette thèse en cotutelle s'est déroulée dans le cadre du projet ARCUS (Action en Région de Coopération Universitaire et Scientifique) "Physico-chimie de l'atmosphère : formation par la recherche" (PhyCAFoR), financé par le Ministère des Affaires Etrangères et Européennes Français, la Région Nord Pas de Calais et Le Ministère de l'Education, de la Recherche, de la Jeunesse et du Sport Roumain. Le but initial était la mise en œuvre de nouvelles techniques d'analyse de la phase condensée, par ablation laser suivie de caractérisation par méthodes optiques et électriques du plasma transitoire créé, en vue de leur application à l'étude des échantillons d'intérêt environnemental. Les deux groupes impliqués, celui du Laboratoire PhLAM à Villeneuve d'Ascq et celui de la Faculté de Physique de l'Université « Alexandru Ioan Cuza » de Iasi (Roumanie) avaient des compétences très complémentaires : d'une part le groupe du PhLAM avait développé depuis quelques années une expertise dans le domaine de l'ablation et de la désorption laser, d'autre part le groupe roumain avait une expérience reconnue dans le domaine de la caractérisation des plasmas par des méthodes optiques et électriques. Le groupe du PhLAM voulait étendre sa palette de diagnostics des particules éjectées par ablation laser (composée au moment du début de cette thèse exclusivement de méthodes de spectrométrie de masse et ionisation multi-photoniques) aux méthodes optiques (imagerie par caméra CCD intensifiée, spectroscopie d'émission résolue spatialement et temporellement, spectroscopies d'absorption et de fluorescence induite par laser) et électriques (sondes de Langmuir), alors que le groupe de Iasi, qui venait d'acquérir un laser impulsionnel, voulait développer des compétences dans le domaine de l'ablation laser à haute fluence en vue notamment de son application au dépôt de couches minces par la méthode PLD (Pulsed Laser Deposition). Cette synergie d'intérêts a mené à une série d'expériences systématiques sur diverses cibles (des plus simples aux plus complexes), qui, bien qu'elles puissent paraître « hétérogènes » à première vue, ont toutes eu un but commun : une meilleure compréhension fondamentale du phénomène très compliqué de

l'ablation laser, comme étape première dans la validation des méthodes mises en place pour l'analyse des échantillons solides et pour le développement de nouvelles applications.

Le phénomène d'ablation laser tire sa complexité de la variété des propriétés et processus mis en jeu : des propriétés physiques (notamment thermiques et optiques) du matériau irradié, jusqu'à l'hydrodynamique du nuage de particules éjectées, à leur interaction avec le faisceau laser, ou aux interactions électriques entre les particules chargées dans le plasma transitoire ainsi créé. Cette complexité nous a conduits vers une approche graduelle, en commençant par l'étude d'échantillons métalliques simples (mono-élément : Al ou Cu), et en passant ensuite à l'étude de matériaux de composition plus riche (céramiques, verres chalcogénures, ferromagnétiques). Les résultats « fondamentaux » obtenus par l'étude sur les échantillons simples (notamment Al) ont servi ensuite au développement d'un modèle théorique en collaboration avec des chercheurs de l'Université Technique « Gh. Asachi » de Iasi, Roumanie. Pour le caractère « appliqué », nos travaux ont bénéficié de collaborations avec des groupes extérieurs. Ainsi, les études sur les céramiques ont été initiées dans le cadre du Groupement de Recherches « Propulsions par Plasma dans l'Espace » (GdR 3161 CNRS/SNECMA/CNES/Universités), que l'équipe du PhLAM a rejoint depuis 2007, les travaux sur les verres chalcogénures ont été menés en collaboration avec l'Université de Pardubice (République Tchèque), et les travaux sur les matériaux ferromagnétiques ont bénéficié également d'une collaboration récente avec le Prof. O. Caltun, de l'Université « Al. I. Cuza » de Iasi. Tout ce tissu de relations a apporté une richesse à ce travail, tout en représentant une stimulation et un défi de par la variété des cibles abordées, et des interlocuteurs rencontrés.

Nous avons choisi de structurer le manuscrit suivant l'objet d'étude plutôt que suivant les techniques employées. La suite de ce chapitre présente une vue préliminaire (et sans doute incomplète) du phénomène d'ablation laser, alors que le deuxième chapitre passe en revue quelques principes de base des méthodes expérimentales mises en œuvre. Le troisième chapitre présente en détail les différents arrangements expérimentaux développés. Les chapitres 4, 5, et 6 présentent, respectivement, les études menées sur des échantillons « modèle » (Al et Cu), sur les céramiques, et sur les verres chalcogénures et les matériaux ferromagnétiques. Enfin, le septième chapitre présente les conclusions et les perspectives de ce travail.

1.2 Quelques notions sur le processus d'ablation laser à haute fluence

1.2.1 Vue d'ensemble

Les dernières décades ont vu l'apparition de nouvelles techniques basées sur l'interaction laser – solide, comme la MALDI (matrix-assisted laser desorption and ionization) [Karas et al. 1985, 1987], la PLD (pulsed laser deposition) [Chrisey and Hubler 1994], ou la MAPLE (matrix assisted pulsed laser evaporation) [Chrisey et al. 2003]. Tous ces développements ont mené à un intérêt accru pour une meilleure compréhension fondamentale de l'interaction du laser impulsionnel avec les matériaux multi-composants, afin d'exploiter pleinement (et si possible d'étendre) les capacités analytiques et technologiques de ces méthodes [Dreisewerd et al. 2003, Georgiou and Koubenakis 2003]. Malgré les progrès enregistrés, une investigation approfondie et systématique de ce processus complexe semble encore nécessaire, en termes de produits éjectés, de la nature-même du processus, et/ou de la réponse spécifique à différents paramètres impliqués, comme l'énergie de l'impulsion ou la longueur d'onde du laser [Focsa et al. 2006].

Le terme « ablation laser » que nous utiliserons par la suite peut être défini comme « l'éjection induite par laser d'une fraction significative de couche atomique du matériaux irradié » [Miller and Haglund 1998]. Les travaux menés dans cette thèse ont impliqué essentiellement des impulsions laser dans le domaine de la nanoseconde, avec une fluence supérieure à 1 J/cm^2 , ce qui équivaut à des intensités supérieures au GW/cm^2 . Dans ce régime, l'énergie fournie au matériau solide est tellement importante que, en plus de l'éjection d'une quantité importante de matière (bien supérieure à la monocouche mentionnée plus haut), un degré d'ionisation important des entités éjectées apparaît, conduisant à la création d'un plasma qui se propagera ensuite dans le vide (la quasi-totalité de nos expériences ont été réalisées à très basse pression). Une vue simplificatrice du processus permet sa décomposition en plusieurs étapes :

1. L'absorption d'une partie (ou de la totalité) de l'énergie du faisceau laser dans le matériau induit une augmentation de la température et une diffusion de la chaleur. Cet échauffement peut entraîner une transition de phase ou une dégradation chimique du système activée thermiquement (suivant la longueur d'onde utilisée, des processus photochimiques peuvent également apparaître, surtout dans le

domaine UV). En général, dans le domaine nanoseconde, le milieu irradié est considéré comme étant en équilibre thermodynamique local (ETL), car le temps de relaxation est plus court que la durée de l'impulsion [Bäuerle 2000].

2. L'éjection de la matière sous forme d'atomes, molécules, agrégats ou micro-gouttelettes (droplets) apparaît si la température est suffisante. L'expansion rapide de la matière (avec des vitesses généralement de l'ordre de 1-10 km/s) peut conduire à la création d'une onde de choc.
3. La matière éjectée peut interagir avec l'impulsion laser (ns) par diffusion, absorption etc. Un plasma peut se créer et se développer au dessus de la surface.
4. Après la fin de l'impulsion laser, le matériau commence à refroidir et les espèces ionisées se recombinent. Une partie de la matière éjectée peut se re-condenser et se redéposer sur la surface

Au niveau théorique, de nombreux modèles analytiques ou numériques ont été proposés [Bityurin et al. 1998, Arnold et al. 1998, Lunney and Jordan 1998, Boardman et al. 1996, Anisimov et al. 1999, Tosto 2002, Rosen et al. 1982]. Cependant, la grande disparité des échelles de temps impliquées fait que la simulation concomitante (dans le cadre du même modèle) de l'ablation et de l'expansion du plasma soit peu pratique. Par exemple, un calcul typique nécessiterait une description adéquate du dépôt d'énergie laser (à l'échelle temporelle de la dizaine de nanosecondes et à l'échelle spatiale submillimétrique) et, simultanément, de l'évolution du plasma qui en phase finale d'expansion peut prendre place sur une échelle de plusieurs microsecondes et à des distances centimétriques par rapport à l'événement initial. Par conséquent, une solution souvent adoptée est d'utiliser plusieurs modèles, chacun adapté à une étape particulière, et de les relier ensuite par des temps intermédiaires. L'évolution-même de la plume de plasma (nuages de matière ionisée éjectée) comprends deux parties importantes : l'étape initiale est unidimensionnelle (le diamètre du spot laser étant très grand par rapport à la profondeur de pénétration dans le matériau), alors que l'étape finale est tridimensionnelle [Bogaerts et al. 2003, Murakami et al. 2005, Mora 2003, Anisimov et al. 1996]. L'étape initiale unidimensionnelle concerne le dépôt d'énergie laser, suivi des tous premiers instants de l'expansion. La dimension longitudinale du matériau chaud est encore très faible devant la dimension transversale définie par le diamètre du spot laser. L'interaction laser-matériau, le changement de phase, l'ionisation, et le transport d'énergie et de matière sont les processus principaux à prendre en compte pendant cette étape. Après un certain temps, le nuage de plasma devient tridimensionnel, mais la physique impliquée est quelque

peu simplifiée, dans le sens que l'évolution de la plume est décrite par hydrodynamique classique et est sensible uniquement aux paramètres intégraux de l'impulsion laser. Différentes approches ont été proposées pour décrire cette expansion, par des modèles hydrodynamiques [Peterlongo et al. 1994, Balazs et al. 1991, Amoruso 1999, Bulgakov and Bulgakova 1995], par simulations Monte Carlo [Sibold and Urbassek 1993 et Garrelie et al. 1999], ou par une combinaison des deux [Itina et al. 2003]. Récemment, un modèle fractal a même été proposé [Gurlui et al. 2008, Nica et al. 2009].

Nous essayons de présenter dans les paragraphes suivants une vue étape par étape des processus impliqués, basée sur le modèle proposé par Bogaerts et Chen, qui prend en compte l'échauffement du matériau par laser, sa fusion et son évaporation, la formation et l'expansion de la plume de plasma, et son interaction avec le faisceau laser [Bogaerts and Chen 2005].

1.2.2 Absorption du rayonnement laser par le matériau. Changement de phase

A la suite de l'impact laser sur la cible, la température à la surface de celle-ci augmentera et, éventuellement, le matériau solide peut fondre, et même s'évaporer. L'absorption de la radiation laser est décrite par le coefficient d'absorption α et la profondeur de pénétration $l_{abs} = 1/\alpha$. Par exemple, pour le cuivre le coefficient d'absorption est $\alpha = 7.44 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ et la profondeur de pénétration de la radiation électromagnétique est de l'ordre de 10 nm. Dans le cas des métaux, l'énergie électromagnétique est absorbée par les électrons de la bande de conduction et convertie en énergie thermique par les interactions électron – phonon (le temps caractéristique est $\sim 10^{-13} \text{ s}$ [Allmen 1987], ce qui donne une conversion quasi-instantanée de l'énergie électromagnétique en énergie thermique). A la suite de l'échauffement, une fine couche de matière évaporée se forme à la surface de la cible [Elsayed-Ali et al. 1987]. Pour des intensités laser élevées la densité de la couche peut atteindre des valeurs allant jusqu'à $10^{25} - 10^{27} \text{ m}^{-3}$ [Singh and Narayan 1990], pour une température de la matière éjectée autour de 0.2 eV [Phipps and Dreyfus 1993a].

L'histoire thermique (taux de chauffage, fusion, évaporation) pendant l'irradiation laser dépend des paramètres du laser (énergie de l'impulsion, durée de l'impulsion, profil temporel et spatial, longueur d'onde), et des propriétés optiques (réflectivité, coefficient d'absorption) et thermo – physiques (chaleur spécifique, densité, conductivité thermique, etc.) du matériau.

Le temps caractéristique de relaxation électronique, τ_e , pour le cuivre est de $\sim 10^{-17}$ s. Le temps de transfert d'énergie des électrons au réseau, $\tau_{\text{réseau}}$, est de $\sim 10^{-12}$ s. Donc, pour une durée de l'impulsion de 10 ns, qui est 10.000 fois supérieure à $\tau_{\text{réseau}}$, la température du gaz électronique et la température du réseau dans le matériel de la cible sont à peu près les mêmes, et l'équilibre thermodynamique peut être supposé. En conséquence, l'équation de diffusion de la chaleur peut être appliquée en coordonnées unidimensionnelles (la profondeur de désorption étant beaucoup plus petite que la dimension transversale du cratère, voir plus haut) [Jeong et al. 1998, Yoo et al. 2000, Peterlongo et al. 1994 et Chen et al. 1996] :

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{k}{C_p \rho} \right) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] + \frac{\alpha}{C_p \rho} I(x,t) \quad (\text{I.1})$$

où T représente la température à l'intérieur de la cible, x la position à partir de la surface, t le temps, k , C_p , ρ et α sont respectivement la conductivité thermique, la chaleur spécifique, la masse volumique et le coefficient d'absorption.

Le premier terme de la partie droite de l'équation (I.1) représente la chaleur apportée par conduction et le deuxième terme désigne la source d'énergie par l'absorption d'énergie laser. L'intensité $I(x,t)$ du laser est une fonction du temps et de la position dans la cible :

$$I(x,t) = I_0(t) \exp(-\alpha x) [1-r] \quad (\text{I.2})$$

où $I_0(t)$ est l'intensité laser incidente sur la surface, et r est la réflectivité de la surface, qui est en général proche de l'unité pour les métaux, mais elle peut décroître pendant l'ablation laser jusqu'à 0.1, si l'intensité est suffisamment élevée (de l'ordre de 10^8 W/cm²) [Allmen 1987 et Walters and Clauer 1978]. Pour le cas particulier des métaux, la profondeur de pénétration du laser est beaucoup plus faible que la profondeur de diffusion de la chaleur [Lunney and Jordan 1998], on peut ainsi considérer le flux d'énergie radiatif du laser comme une source d'énergie à la surface de la cible.

Selon l'intensité du laser et les propriétés du matériau, la partie fondue du matériel sera évaporée par chauffage supplémentaire lorsqu'il atteint le point de vaporisation [Bogaerts et al. 2003]. Lorsque la température dépasse le point de fusion, le matériau commence à s'évaporer, et la température locale reste constante pendant le temps de la transition de phase.

En utilisant l'équation Clausius – Clapeyron [Atkins and Paula 2002] on peut calculer la pression des vapeurs :

$$p_{vap}(T_s) = p_0 \exp \left[\frac{\Delta H_{1v}(T_s - T_b)}{RT_s T_b} \right] \quad (I.3)$$

où T_s et T_b sont respectivement la température de la surface et la température de fusion pour une pression $p_0 = 1 \text{ atm}$, ΔH_{1v} est l'enthalpie de vaporisation, et R est la constante universelle des gaz parfaits. A partir de la pression des vapeurs déterminée par l'équation (I.3), la densité des vapeurs à surface du matériel irradié est calculée par la loi d'un gaz idéal :

$$n_{vap,s} = \frac{P_{vap}}{kT_s}, \quad (I.4)$$

où k est la constante de Boltzmann.

En supposant que les atomes quittent la surface suivant une distribution de vitesse Maxwellienne unidimensionnelle, la vitesse du flux des vapeurs au-dessus de la surface ($v_{vap,s}$) peut être approximée par la composante normale de la vitesse moyenne à une température T_s :

$$v_{vap,s} = \sqrt{\frac{2kT_s}{\pi m}}, \quad (I.5)$$

où m est la masse atomique de l'élément composant la cible.

A l'interface matière fondue – vapeur, se crée une mince couche, appelé couche de Knudsen (Figure I.1). Lorsque l'intensité du laser incident dépasse un certain seuil, la vaporisation mène à la formation du plasma, qui va absorber lui-même un certain pourcentage de l'énergie du laser. Plus l'intensité va au-delà du seuil, plus le plasma sera dense, et le pourcentage de l'énergie laser absorbée augmentera. Dans les applications industrielles, comme la découpe laser, pour empêcher l'absorption du laser on utilise un jet de gaz auxiliaire pour disperser le plasma sur le côté afin de diminuer sa densité [Zang et al. 2001].

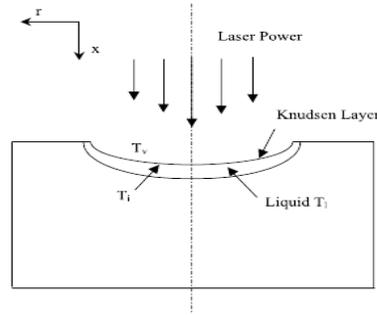


Figure I.1 Description de la région d'interaction laser – cible [Zang et al. 2001].

1.2.3 Expansion de la matière évaporée

L'expansion de la matière évaporée dans le vide est décrite par les équations Euler de l'hydrodynamique, exprimant la conservation de la masse volumique, de la quantité de mouvement et de l'énergie [Balazs et al. 1991] :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v)}{\partial x} \quad (\text{I.6})$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [p + \rho v^2] \quad (\text{I.7})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(E + \frac{v^2}{2} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\rho v \left(E + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) \right] + \alpha_{IB} I_{laser} - \epsilon_{rad} \quad (\text{I.8})$$

où ρ est la masse volumique, ρv la densité de quantité de mouvement, ρE la densité d'énergie interne, $\rho v^2/2$ la densité d'énergie cinétique et p la pression locale. En supposant que le matériel évaporé suit la loi des gaz parfaits, la pression et la densité d'énergie interne peuvent être exprimées comme :

$$p = (1 + x_e) \frac{\rho k T}{m} \quad (\text{I.9})$$

$$\rho E = \frac{\rho}{m} \left[\frac{3}{2} (1 + x_e) k T + IP_1 x_{i1} + (IP_1 + IP_2) x_{i2} \right] \quad (\text{I.10})$$

où x_e, x_{i1} et x_{i2} sont respectivement les fraction d'électrons et des ions une fois ou deux fois ionisés et IP_1, IP_2 représentent le premier et le deuxième potentiel d'ionisation .

Dans l'équation (I.8) I_{laser} est l'intensité du laser et α_{IB} le coefficient d'absorption due au processus de Bremsstrahlung inverse qui représente un gain d'énergie interne. Enfin, ε_{rad} est la quantité d'énergie émise par le plasma par unité de volume et de temps par le processus Bremsstrahlung qui représente une perte d'énergie interne. Bogaerts et al. [2003] expriment aussi la perte d'énergie par processus Bremsstrahlung en supposant une distribution Maxwellienne des vitesses électroniques :

$$\varepsilon_{rad} = \left(\frac{2\pi kT}{3m_e} \right)^{1/2} \frac{32\pi e^6}{3hm_e c^3} n_e (Z_1^2 n_{i1} + Z_2^2 n_{i2}) \quad (I.11)$$

ou m_e et e sont la masse et la charge de l'électron, c est la vitesse de la lumière, n_e, n_{i1}, n_{i2} représentent les densités des électrons et des ions avec les charges $Z_1 = 1$ pour des ions une fois ionisés et $Z_2 = 2$ pour des ions deux fois ionisés.

1.2.4 Formation du plasma

Lorsque la température de la matière évaporée est très élevée, la vapeur est ionisée est la formation du plasma a lieu. Le plasma peut être considéré à l'équilibre thermodynamique local (ETL) étant donné les multiples collisions entre les particules évaporées. Cela signifie que dans une région suffisamment étroite, l'équilibre thermique est établi entre électrons, ions et neutres et qu'ils sont caractérisés par une température commune. Le degré d'ionisation peut être décrit par l'équation du Saha – Eggert [Balazs et al. 1991 et Rakziemski and Cremers 1989]. Bogaerts et al. [2003] utilisent deux types d'équations Saha – Eggert, une pour le rapport entre les ions une fois ionisés et les neutres, et une autre pour le rapport entre les ions une fois et deux fois ionisés :

$$\frac{x_e x_{i1}}{x_0} = \frac{1}{n_{vap}} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{IP_1}{kT} \right) \quad (I.12)$$

$$\frac{x_e x_{i2}}{x_{i1}} = \frac{1}{n_{vap}} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{IP_2}{kT}\right) \quad (\text{I.13})$$

Ici, n_{vap} représente la concentration totale des vapeurs ($n_{vap} = \rho/m$), h la constante de Planck, et x_e, x_{i1}, x_{i2} et x_0 sont les fractions des ions une fois chargés, doublement chargés et, respectivement, atomes neutres, définies comme $x_e = n_e/n_{vap}$, etc. Les équations de la loi de conservation de la matière, $x_0 + x_{i1} + x_{i2} = 1$ et de la loi de conservation de la charge, $x_{i1} + 2x_{i2} = x_e$, plus les équations (I.10), (I.12) et (I.13) constituent un système qui peut être résolu pour chaque position dans la plume (sauf pour des positions initiales très près de la surface de la cible, où la principale source d'ions et d'électrons est donnée par l'émission thermoïonique provenant de la surface chauffée) et qui donnent les valeurs des fractions x_e, x_{i1}, x_{i2}, x_0 et de la température T . Avec ces valeurs connues, il est possible ensuite de calculer la densité électronique.

Une fois le plasma créé, le principal processus qui doit être pris en compte est l'expansion du gaz partiellement ionisé, grâce au gradient de densité et de température [Phipps and Dreyfus 1993b]. La répulsion électrostatique entre les charges positives peut jouer un rôle dans la mesure où le plasma est un chargé positivement après la perte des électrons énergétiques dans la phase initiale de l'expansion [Dreyfus 1991].

Chapitre II

Méthodes et techniques de caractérisation du plasma produit par ablation laser

II.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'éjection de particules depuis une surface suite à l'irradiation avec un faisceau laser de haute intensité conduit à la formation d'un nuage de matière ablatée s'éloignant rapidement de la surface. Généralement, un tel nuage (qu'on appelle également « plume ») contient des neutres excités et dans l'état fondamental, des électrons et des ions. Les paramètres physiques dans la plume, par exemple la distribution de masse, les vitesses des ions et des neutres, la distribution angulaire des espèces éjectées, jouent un rôle important dans les applications de l'ablation laser, comme l'analyse en masse [Vertes et al. 1993], ou la production de couches minces par PLD [Chrisey and Hubler 1994]. En particulier, la distribution de l'épaisseur du film déposé sur un substrat est déterminée par la forme de la plume qui évolue pendant l'expansion de la surface de la cible jusqu'au substrat [Saenger 1994, Amoruso et al. 1999, Schou 2006].

Cette importance « pratique » a conduit à l'apparition d'une littérature extensive sur une large palette de techniques expérimentales pour le diagnostic des plumes d'ablation laser (voir [Chrisey and Hubler 1994, Lowndes 1998, Amoruso et al. 1999] pour des revues du domaine). Généralement, les paramètres auxquels on s'intéresse sont :

1. la forme et la vitesse de la plume à différents moments après l'impulsion laser
2. la distribution spatiale de la densité et de la température à différents moments après l'impulsion laser
3. la variation spatiale de la composition de la plume, en termes d'atomes, molécules, agrégats, états excités etc.

A une vue rapide, les techniques de diagnostic « primaires » peuvent être divisées en techniques optiques et techniques électriques. Nous allons donner dans ce qui suit un aperçu des notions de base des méthodes que nous avons utilisées dans cette thèse : l'imagerie optique par caméra CCD intensifiée à porte rapide, la spectroscopie d'émission optique résolue spatialement et temporellement, la spectroscopie d'absorption (avec également un bref

rappel sur la fluorescence induite par laser), et la sonde de Langmuir. Nous essayerons d'illustrer l'utilisation de chaque technique par des exemples suggestifs tirés de la littérature.

II.2 Imagerie rapide par camera ICCD (Intensified Charged Coupled Device)

La technique d'imagerie rapide appliquée à l'étude de la dynamique des plasmas transitoires obtenus par ablation laser à haute fluence consiste dans l'enregistrement en images bidimensionnelles du signal global (au sens spectral) d'émission optique de la structure lumineuse (où d'une certaine région de celui-ci à travers un filtre passe-bande, e.g. filtre interférentiel). L'enregistrement est fait sur un temps court (en utilisant la porte rapide de la caméra), de l'ordre de la nanoseconde ou de la dizaine de nanosecondes, pour différents délais à partir de l'impulsion laser. La technique permet ainsi le suivi de la dynamique des plasmas transitoires en images suggestives (leur succession pouvant être vue comme un « film »), en fournissant des informations sur les dimensions du plasma, la vitesse d'expansion moyenne et les distributions spatiales des particules excités. La capacité d'obtenir une grande quantité d'information résolue spatialement simultanément est un des principaux avantages de cette technique. En outre, l'image est généralement obtenue sous forme numérique, ce qui permet à posteriori une analyse par des techniques de traitement de l'image.

Grâce au développement de ce secteur dans les dernières années les techniques optiques de diagnostic ont gagné en sensibilité et rapidité. Les caméras CCD sont devenues les instruments les plus largement utilisés pour l'imagerie bidimensionnelle. Dans ces dispositifs, les charges électriques sont accumulées à l'intérieur d'un semi-conducteur. En changeant la tension électrique extérieure appliquée, les charges électriques peuvent être déplacées entre les cellules, permettant la lecture du signal de chaque pixel. Des appareils de grande résolution optique avec une matrice de pixels de 2048 x 2048 ont été développés. En refroidissant les cellules individuelles, afin de réduire les fluctuations thermiques des charges accumulées, une sensibilité importante (rapport signal / bruit) a pu être atteinte. Par ailleurs, les progrès de l'électronique rapide ont permis d'avoir des durées d'ouverture de porte inférieures à la nanoseconde.

La pièce maîtresse des caméras intensifiées utilisées aujourd'hui est l'intensificateur d'image, qui fournit une augmentation significative de la sensibilité de détection. Un intensificateur d'image (Figure II.1) est un dispositif qui utilise l'effet de multiplication électronique (par émission secondaire) d'une galette de microcanaux (multichannel plate,

MCP) pour augmenter l'intensité du signal. Les éléments constitutants d'un intensificateur sont : la photocathode, la galette de microcanaux et un écran de phosphore. La Figure II.1 montre le principe d'amplification d'une galette de microcanaux: une fraction des photons incidents sur la photocathode est convertie en électrons (avec un certain rendement quantique QE), qui sont accélérés et multipliés par la MCP et convertis après à nouveau en photons à l'impact sur l'écran de phosphore. Ces dispositifs ont un facteur d'amplification de jusqu'à 4000, et peuvent travailler avec des impulsions de tension extrêmement courtes.

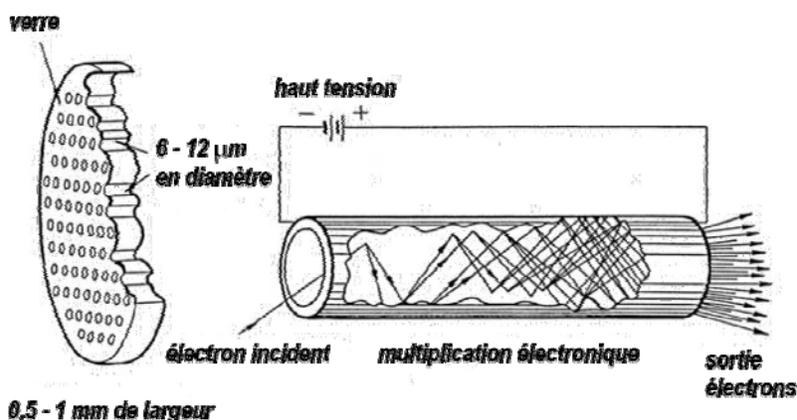


Figure II.1 Le principe d'amplification d'une galette de microcanaux (MCP)

Dans la littérature il y a des nombreuses applications de l'imagerie rapide pour investiguer l'expansion du plasma créé par impact laser sur différents matériaux cible, à basse pression où en présence d'un gaz. Par exemple, dans la référence [Angleraud et al. 1999] est présentée une étude sur l'expansion du plasma induit par un laser excimère KrF dans une plage de fluence de $7 - 200 \text{ J/cm}^2$, sur différents matériaux (BN, C, Al_2O_3 , Mo et YBCO) et dans une atmosphère d'azote ($5 \times 10^{-3} - 500 \text{ Pa}$). En suivant le rapport entre les vitesses radiales et du front de plasma, on a pu mettre en évidence différents régimes d'expansion à basse pression en fonction de la fluence laser : pour des fluences laser faibles ($\approx 7 \text{ J/cm}^2$) le régime d'expansion est unidimensionnel (1D) jusqu'à 200 ns de l'impulsion laser et devient ensuite tridimensionnel (3D). Pour des fluences laser élevées ($\approx 200 \text{ J/cm}^2$), l'expansion 1D est réduite et le plasma se trouve pratiquement dès le début en expansion 3D.

Une autre étude par imagerie rapide de la plume dans le domaine visible (couplée à la spectroscopie d'émission résolue spatialement et temporellement) a mis en évidence un effet de fractionnement du plasma (en deux composantes) en présence d'un gaz environnant

(pression = 100 mTorr) et une propagation « libre » à basse pression (10^{-6} torr) dans le cas de l'ablation laser d'une cible d'aluminium [Harilal et al. 2003].

Le principal « défaut » de la technique d'imagerie rapide « globale » est qu'elle enregistre tout le spectre d'émission à la fois, i.e. on ne peut pas obtenir des informations individuelles sur les espèces excitées présentes dans la plume. Une façon de contourner cette limitation serait d'utiliser des filtres interférentiels à bande passante très étroite centrée autour d'une raie d'émission (si possible isolée) de l'espèce suivie. Cependant, vu la multitude des raies observées dans les spectres d'émission de tels plasmas (notamment lorsqu'il s'agit de l'ablation de cibles multi-composants), cette approche se révèle rapidement très fastidieuse, couteuse et peu pratique. Une autre approche est de placer la caméra derrière un dispositif dispersif (monochromateur), afin de résoudre spectralement l'émission « globale » du plasma (voir Chapitre III ci-dessous). Cependant, cette approche réduit le caractère bidimensionnel de la technique à un caractère unidimensionnel, car la deuxième dimension sera utilisée pour l'échelle des longueurs d'onde. Par conséquent, la technique d'imagerie ICCD est généralement utilisée conjointement avec d'autres techniques de diagnostic, comme la spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement, la fluorescence induite par laser, etc. pour constituer des méthodes d'investigation puissantes qui apportent des informations complémentaires sur les processus étudiés. Nous présentons dans ce qui suit quelques notions de base de ces techniques complémentaires.

II.3 Spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement

La spectroscopie optique d'émission appliquée à l'étude des plasmas d'ablation laser (également connue sous le nom de LIBS – Laser Induced Breakdown Spectroscopy, notamment pour sa variante dédiée à l'analyse élémentaire) consiste à enregistrer la lumière émise par le plasma à travers un dispositif dispersif (le plus souvent un monochromateur à réseau). Sa version résolue spatialement et temporellement enregistre cette lumière sur des durées bien définies (et généralement courtes) à différents moments par rapport à l'impulsion laser et sur des régions spatiales situées à différentes distances par rapport à la surface de la cible. Le signal enregistré se compose d'une série de raies et des bandes, superposées (dans certaines conditions) sur un spectre continu. Les lignes spectrales, transitions entre niveaux d'énergies discrets des atomes neutres, ions et molécules, sont caractérisées par trois

propriétés : longueur d'onde, intensité et profil. Ces propriétés sont dépendantes du système à l'origine de l'émission et de l'environnement des particules impliquées.

La spectroscopie optique d'émission (SOE) peut être utilisée pour déterminer l'identité des espèces, leur état d'excitation/ionisation, ou leur distribution dans l'environnement. En mesurant la longueur d'onde, on peut déduire les niveaux d'énergie impliqués dans l'émission, alors que la mesure de l'intensité et du profil des raies spectrales fournit des renseignements sur la densité ou la température des systèmes émetteurs. L'étude de l'élargissement des raies spectrales peut également constituer une méthode efficace pour sonder l'environnement des systèmes émetteurs, dans la mesure où celui-ci affecte leurs états stationnaires par la présence de champs électriques et/ou magnétiques externes ou internes (dus au déplacement des électrons et des ions et à leurs interactions), e.g. par effets Stark ou Zeeman.

Un arrangement expérimental typique pour les investigations spectroscopiques (voir Figure II.2) est composé par : une chambre à basse pression contenant le matériau cible, un système optique pour la formation de l'image de la plume, le dispositif dispersif et le détecteur (habituellement photomultiplicateur ou caméra CCD intensifiée). Pour les mesures résolues spatialement l'observation optique du domaine d'émission est faite, en général, par la formation à l'aide d'un système télescopique de l'image de ce domaine sur la fente d'entrée du monochromateur ou sur l'entrée d'une fibre optique reliée à celui-ci (plus de détails seront donnés dans le troisième chapitre).

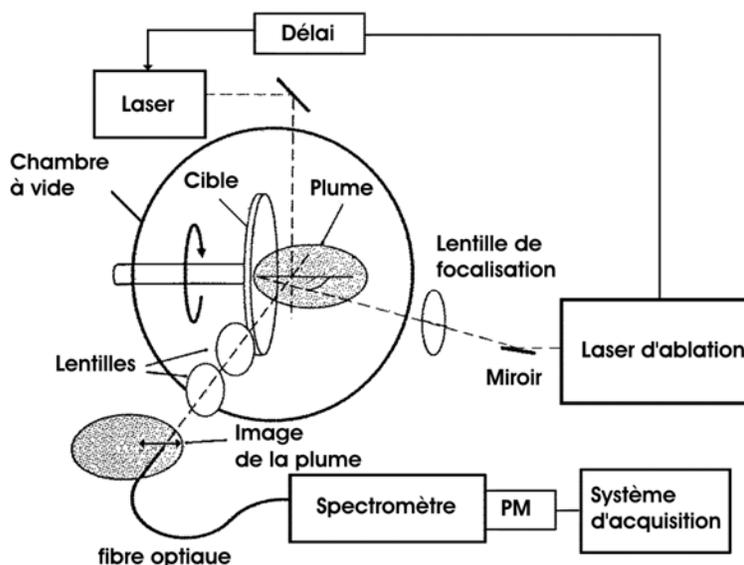


Figure II.2 Schéma d'un arrangement expérimental typique pour des investigations spectroscopiques du plasma produit par ablation laser [Amoruso et al. 1999]

Le plasma produit par ablation laser peut être divisé en deux phases dans son évolution spatio-temporelle. La première est celle d'ionisation, caractérisée par l'échauffement de la surface de la cible et des vapeurs du voisinage de la surface par irradiation laser. La deuxième phase est celle des processus de recombinaison qui prennent place dans l'expansion du plasma. La première n'est pas accessible aux mesures par spectroscopie optique d'émission (au sens résolu spectralement), le seul indicateur étant l'émission d'un continuum très intense dans le voisinage de la surface irradiée. Le spectre continu prouve l'existence des processus Bremsstrahlung (transitions libre-libre) et des recombinaisons radiatives (transitions libre-lié). Souvent les méthodes analytiques (comme la LIBS) intègrent dans l'enregistrement du signal un délai électronique suffisamment long pour s'affranchir de cette émission spectralement continue. Nous présenterons cependant ci-dessous quelques brèves considérations sur les processus impliqués dans cette phase.

II.3.1 Emission continue

Le rayonnement continu est émis par le plasma à la suite de transitions libre – libre et libre – lié. Les transitions libre – libre (émission Bremsstrahlung) sont dues à l'interaction des électrons avec les charges positives, ions de charge Z et densité N_Z . L'intensité émise en spectre continu par les transitions libre – libre, pour une distribution électronique Maxwellienne à une température T_e est donnée par [Griem 1964, Zeldovich and Raizer 1966] :

$$I_\nu \approx Z_{eff} \frac{N_e N_Z}{T_e^{1/2}} \exp\left(-\frac{h\nu}{T_e}\right) \quad (\text{II.1})$$

où Z_{eff} est la charge électrique effective impliquée dans le processus d'émission Bremsstrahlung, qui est généralement différente de Z à cause de l'effet d'écranage partiel de la charge nucléaire Z_N par les électrons $Z_N - Z$ [Michelis and Mattioli 1984]. L'équation (II.1) montre que la pente logarithmique du spectre peut fournir des informations sur la température des électrons du plasma (T_e). Le processus inverse est appelé Bremsstrahlung inverse et est responsable de l'absorption du rayonnement laser.

Dans les transitions libre – lié (recombinaisons radiatives) un électron libre, d'énergie cinétique ξ_e , est capturé par un ion de charge Z dans un niveau énergétique n de l'ion de

charge $Z-1$ (l'énergie d'ionisation χ^n) en résultant un photon d'énergie $h\nu = \xi_e + \chi^n$. L'énergie du photon est en fonction de l'énergie cinétique ξ_e mais sont émis seulement les photons pour lesquelles la relation $h\nu > \chi^n$ est satisfaite. Les spectres montrent donc des discontinuités, généralement appelées bords de recombinaison. Les électrons non – thermiques (plus énergétiques) ne contribuent pas au spectre libre – lié, parce que la section efficace de recombinaison diminue rapidement pour $\xi_e \square \chi^n$ [Michelis and Mattioli 1984].

II.3.2 Emission discrète

L'émission optique du plasma induit par laser a été largement étudiée en utilisant la spectroscopie résolue temporellement et spatialement [Rakziemski and Cremers 1989, Majidi and Joseph 1992, Samek et al. 2000, Rai et al. 2002]. Généralement, un spectre continu intense est observé dans les instants initiaux de la formation du plasma au voisinage de la surface de la cible. Après cette phase initiale, les raies spectrales discrètes provenant des atomes, ions, ou molécules constituant le plasma sont observées au cours de son expansion. L'étude de ce spectre discret, en connaissant les données spectrales des transitions observées (la probabilité de transition, les niveaux énergétique impliqués etc.), permet de déduire certains paramètres du plasma (composition, température, densité).

Le plasma produit par l'impact d'un rayonnement laser pulsé sur un matériau cible est un plasma transitoire. Par spectroscopie d'émission il est possible de déterminer les variations des paramètres du plasma dans le temps et l'espace, ce qui est fondamental pour suivre sa dynamique. Dans cette idée le système d'acquisition est prévu avec un dispositif de commande, un générateur de délai qui permet et dirige l'acquisition pendant un temps bien précisé (temps d'exposition) qui est généralement de l'ordre de 5 à 20 ns et après un délai typiquement de 10 ns à 100 μ s du moment de l'impact impulsion laser – cible.

Nous présentons ci-dessous quelques exemples de diagnostic du plasma d'ablation laser sur différents matériaux. La liste des expériences qui suit est loin d'être complète, étant donné le grand nombre d'études spectroscopiques signalées dans la littérature, elle veut juste donner une brève illustration des capacités de cette technique.

Dans la référence [Andreic et al. 1993], la spectroscopie optique d'émission résolue temporellement et spatialement a été appliquée afin d'étudier les raies spectrales émises dans le domaine UV – visible (240-550 nm) par le plasma produit par ablation laser d'une cible d'aluminium. L'expansion du plasma a lieu à pression atmosphérique avec une vitesse initiale

de 2 km/s ; les variations de la température et de la densité électronique sont déterminées expérimentalement pour servir comme entrées dans un model numérique qui décrit le processus de chauffage de la cible et d'expansion du plasma.

Une autre étude où cette méthode a été appliquée est celle présentée dans la référence [Hermann et al. 1998] : les raies d'émission des ions aux premiers instants de la formation du plasma ($t \leq 200$ ns) sont investiguées lors de l'ablation d'une cible de Ti par un laser XeCl en présence d'un gaz (N_2). Les auteurs concluent sur la validité de l'équilibre thermodynamique local (ETL) au début de l'expansion du plasma.

[Hariral et al. 1997a] ont déterminé par la même technique les vitesses d'expansion des espèces moléculaires de C_2 dans un plasma obtenu par ablation d'une cible de graphite dans une atmosphère de He. Ces études ont été entreprises afin de déterminer les paramètres optimaux dans le processus de dépôt des couches de diamant et de formation des clusters.

La spectroscopie optique d'émission a été également utilisée pour déterminer la composition et les vitesses d'expansion des espèces d'un plasma induit par un laser femtoseconde à partir de cibles de Ti, Zr et Hf [Grojo et al. 2005]. Ainsi, il a été montré que par l'interaction des impulsions laser ultracourtes avec le matériau cible sont générées des espèces de vitesses d'expansion différentes. Dans ce cas, parallèlement avec les analyses spectrales, une autre méthode de diagnostic optique a été appliquée, l'imagerie rapide par camera ICCD. Ainsi, il a été possible d'identifier deux structures du plasma, de vitesses d'expansion différentes, et par l'étude spectrale de retrouver les espèces constituantes.

De façon générale, un plasma peut être décrit par trois modèles théoriques : i) le model collisionnel – radiatif et ii) le model du plasma coronal, développés pour décrire les plasmas hors équilibre, et iii) le model à l'équilibre thermodynamique. Nous présentons ci-dessous quelques notions de base sur ce dernier.

II.3.2.1 Modèle d'équilibre thermodynamique local (ETL)

Un système complètement isolé tend vers un état d'équilibre thermodynamique, appelé Equilibre Thermodynamique Complet ETC, qui est décrit par les quatre lois suivantes :

- i. loi de Maxwell – Boltzmann,
- ii. loi de Boltzmann,
- iii. loi de Saha – Eggert,
- iv. loi de Planck.

La loi de Maxwell – Boltzmann donne la distribution des énergies cinétiques des particules du système. Les densités de populations des états discrets (excitation, rotation, vibration) sont décrites par la loi de Boltzmann, alors que la loi de Saha – Eggert décrit les concentrations des ions de degrés d'ionisation différents et la loi de Planck la distribution spectrale de rayonnement. Pour chaque loi on peut définir une température : température électronique, température d'excitation, température ionique et, respectivement, température de rayonnement. Un plasma est en équilibre thermodynamique complet (E.T.C.) lorsque tous les processus d'échange d'énergie qui se produisent sont contrebalancés par les processus inverses, ce qui s'appelle *le principe de la micro – réversibilité*. En d'autres mots à l'ETC toutes ces températures sont égales.

Le plasma de laboratoire n'est jamais à l'ETC. A cause des dimensions limitées du plasma les photons s'échappent du système et par conséquent le taux de désexcitation radiative est supérieur au taux d'excitation par absorption. Il y a donc un déséquilibre entre le rayonnement émis et le rayonnement absorbé, appelé *déséquilibre de rayonnement*. L'état qui ne vérifie que les trois premières lois indiquées ci-dessus, est appelé système en Equilibre Thermodynamique Local (ETL) et si l'une de ces trois lois n'est pas vérifiée, le plasma est *hors équilibre*.

En fait, la température et la densité du plasma varient dans l'espace et le temps, mais la distribution des densités de population à tout instant et en tout point de l'espace dépend entièrement des valeurs locales de la température, de la densité et de la composition chimique du plasma. Dans le plasma en expansion l'état d'équilibre thermodynamique est atteint seulement localement et il est spécifique à certains segments de temps pendant l'évolution. Le critère suivant doit être satisfait par le plasma pour être en équilibre thermodynamique local [Huddleston and Leonard 1965, Thorne 1988] :

$$N_e (cm^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} \Delta E^3 (eV) T_e^{1/2} (K) \quad (II.2)$$

où $\Delta E (eV)$ est la plus grande différence d'énergie entre les niveaux énergétiques d'une transition pour laquelle la condition est satisfaite, et T_e est la température d'excitation en K.

II.3.2.2 Épaisseur optique et auto – absorption

Lorsqu'on veut déterminer les paramètres du plasma (notamment en étudiant l'élargissement des raies spectrales) le seul critère de l'équilibre thermodynamique local n'est pas suffisant. Dans le cas des plasmas produits par ablation laser il se peut que le plasma lui-même absorbe ses propres émissions optiques dans la phase initiale où la densité est très élevée. L'absorption de la raie émise par la même espèce s'appelle auto – absorption. Ce processus peut modifier le profil de la raie spectrale, en résultant une raie élargie et moins intense. Le paramètre qui donne une mesure du degré de transparence du plasma s'appelle l'épaisseur optique. Cela dépend de la densité des particules émettrices et de la raie émise considérée. Généralement, les raies intenses sont plus affectées par l'auto – absorption que les raies moins intenses. Les raies de résonance étant les transitions entre les plus bas niveaux énergétiques excités, comme niveaux supérieurs, et les niveaux fondamentaux, comme niveaux inférieurs, sont directement exposées au processus d'auto – absorption. Néanmoins, d'autres raies peuvent être également absorbées par le plasma.

La discussions ci-dessous montre que pour pouvoir évaluer les paramètres du plasma à partir des profils des raies émises, il est important de vérifier si le plasma n'est pas optiquement épais pour les raies envisagées. Cremers et Radziemski [1983] décrivent une procédure pour vérifier si le plasma est optiquement mince en utilisant le rapport entre les intensités des raies de résonance et des raies de non – résonance. Il est nécessaire que le rapport des intensités observées soit compatible avec celui prédit par les dégénérescences des niveaux supérieurs.

D'autre part, d'après [Griem 1964] le plasma est considéré comme étant optiquement mince pour une certaine transition si son épaisseur optique satisfait la relation:

$$\alpha L \ll 1 \quad (\text{II.3})$$

α étant le coefficient d'absorption pour la raie considérée est L la dimension du plasma à l'instant et à la distance où les mesures sont faites. Dans ce cas, le plasma se comporte comme un milieu totalement transparent [Hermann et al. 1998]. Le coefficient α est défini par :

$$\alpha(\lambda) = \pi r_0 \lambda^2 f n_1 P(\lambda_0, \lambda) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] \quad (\text{II.4})$$

où $r_0 = 2,818 \times 10^{-15}$ m est le rayon de l'électron, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, f et n_1 la force d'oscillateur de la transition et, respectivement, la densité dans son niveau inférieur. La fonction $P(\lambda_0, \lambda)$ est le profil de la raie normalisé. Donc, l'épaisseur optique du plasma et son influence sur la raie spectrale sont déterminées en tenant compte de la température du plasma, de la densité électronique et des probabilités de transition. L'analyse du plasma produit par interaction laser – matière est ainsi rendu difficile dans sa phase initiale où la densité est très élevée.

II.3.2.3 Elargissement des raies

Dans l'étude spectroscopique, les caractéristiques des raies spectrales (intensité et profil), jouent un rôle fondamental. Le profil de la raie d'émission est important parce qu'il contient des informations relatives à l'émetteur et à son environnement (plasma). Plusieurs types d'élargissement ont été observés dans l'émission du plasma [Griem 1964] :

Elargissement naturel

Les intensités des raies dépendent de l'environnement de l'émetteur lors de l'émission de radiation électromagnétique. Dans le cas idéal l'intensité émise par un atome libre est donnée par un profil Lorentzian ayant la forme :

$$I(\nu) = I_0 (\gamma/4\pi)^2 / \left[(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2 \right] \quad (\text{II.5})$$

où I_0 c'est l'intensité au centre du profil de la raie ν_0 et γ la constante d'amortissement du rayonnement. L'élargissement de la raie émise par un tel atome est appelé élargissement naturel. Due à la durée finit des états excités, dans les plasmas on ne rencontre pratiquement jamais un profil Lorentzian pur, car il est toujours accompagné par un élargissement dû à l'effet Doppler.

Elargissement Doppler

L'élargissement Doppler est dû au mouvement directe ou thermique des émetteurs en résultant un profil Gaussien dont la largeur a mi – hauteur (FWHM) est :

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \left(8kT \ln 2 / M c^2 \right)^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

où λ_0 est la longueur d'onde au centre de la raie exprimée en m , M la masse atomique (ou moléculaire) de l'émetteur exprimée en kg , et T la température d'équilibre en K . Dans les plasmas de température et densité faibles la principale cause de déformation du profil d'une raie spectrale est due à l'élargissement par effet Doppler.

Elargissement Stark

Lorsque l'émetteur est entouré d'un plasma dense les mécanismes d'élargissements précédents sont complètement négligeables en comparaison avec l'élargissement causé par les particules chargées. Les particules chargées interagissent avec l'émetteur par le champ électrique produit et ce type d'élargissement s'appelle élargissement Stark. L'effet Stark divise et déplace les niveaux d'énergie de l'émetteur en conduisant à l'élargissement des raies et, respectivement, au déplacement de leurs fréquences centrales. Une raie spectrale élargie par effet Stark quadratique (autres raies que celles de l'hydrogène) devient asymétrique et son centre est décalé vers les longueurs d'onde plus élevées (Figure II.3). Une fonction Lorentz peut être utilisée pour ajuster le profil de la raie spectrale.

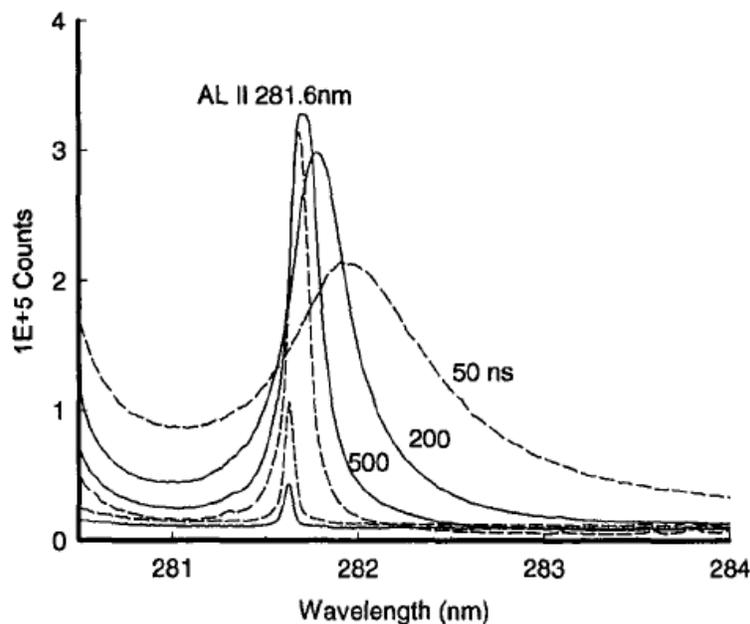


Figure II.3 Profils de la raie 281.6 nm (Al II) obtenus à différents délais de l'impulsion laser (50, 200, 500, 1000, 2000 et 3000 μs) [Sabsabi and Cielo 1995].

La largeur à mi – hauteur (FWHM) d'une raie affectée par l'effet Stark quadratique peut s'exprimer comme :

$$\Delta\lambda_{FWHM} \approx 2 \left[1 + 1.75 \times N_e^{1/4} \alpha \left(1 - 0.068 N_e^{1/6} T_e^{-1/2} \right) \right] w N_e \quad (\text{II.7})$$

où w est le paramètre d'élargissement dû à l'impact électronique, N_e est la densité électronique (en 10^{16} cm^{-3}), T_e est la température électronique en K et α est le paramètre d'élargissement dû à l'impact ionique [Griem 1964].

Dans une application pratique il faut également tenir compte de l'élargissement dû à l'instrument de mesure utilisé, car les profils mesurés représentent des convolutions entre la fonction d'appareil et le vrai profil de la raie. Si les deux élargissements, dus à l'effet Stark et à l'appareil, ont des profils Lorentz, la déconvolution se simplifie. Dans ce cas, pour obtenir les largeurs vraies des raies, la largeur d'appareil peut simplement être soustraite de la largeur totale :

$$\Delta\lambda_{raie} = \Delta\lambda_{total} - \Delta\lambda_{spectrometre} \quad (\text{II.8})$$

Ceci indique que les profils mesurés doivent être déconvolués avant leur analyse pour l'extraction des paramètres du plasma. L'élargissement d'appareil dépend de la largeur de la fente d'entrée dans le spectromètre, du réseau de diffraction et du détecteur (pour un spectromètre à réseau). En pratique, pour déterminer l'élargissement d'appareil on prend une raie isolée suffisamment étroite (e.g. laser HeNe à 632.8 nm ou raies d'une lampe à Hg) et on mesure son profil après passage dans le spectromètre. Par déconvolution du profil « vrai » on obtient ensuite la fonction d'appareil.

Pour les plasmas moins denses et suffisamment chauds l'élargissement due à l'effet Doppler devient importante et le profil de la raie sera de tipe Voight, c'est-à-dire une convolution d'un profil Gauss avec un profil Lorentz.

II.3.3 Détermination de la température et de la densité du plasma

La température d'excitation peut être déterminée par différentes méthodes en tenant compte des conditions de l'équilibre thermodynamique local (ETL). Ainsi, dans un plasma à ETL les densités dans divers états excités suivent une distribution de Boltzmann :

$$N_i = \frac{g_i N}{Z(T)} \exp(-E_i/k_B T) \quad (\text{II.9})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, g_i est la dégénérescence (le nombre d'états d'énergie E_i), N est le numéro total de particules et $Z(T)$ est la fonction de partition. L'intensité I_{ij} d'une raie émise par un élément lors d'une transition d'un état supérieur i vers un état inférieur j est alors exprimée par :

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{N g_i A_{ij}}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{II.10})$$

où N est le nombre de systèmes excités de l'élément considéré.

L'intensité relative des raies provenant du même élément et du même état d'ionisation pour deux transitions radiatives 1 et 2 avec les niveaux énergétiques supérieurs E_1 et, respectivement, E_2 dépend de la température d'excitation :

$$kT = (E_2 - E_1) / \ln\left(I_1 \lambda_1^3 g_2 f_2 / I_2 \lambda_2^3 g_1 f_1\right) \quad (\text{II.11})$$

où I_1 est l'intensité totale intégrée sur le profil de la raie, λ_1 la longueur d'onde et f_1 la force d'oscillateur pour la raie avec l'énergie d'excitation E_1 et I_2 , λ_2 et f_2 sont les éléments correspondants pour la raie avec l'énergie d'excitation E_2 . Les dégénérescences pour les états excités E_1 et E_2 sont g_1 et respectivement g_2 . L'incertitude de la force d'oscillateur est reflétée dans les erreurs associées au calcul de la température. Pour minimiser les incertitudes relatives, il est préférable de choisir des raies du même élément et avec le même état d'ionisation mais avec la plus grande différence énergétique entre les niveaux radiatifs.

Une méthode encore plus précise de calcul de la température d'excitation est la *représentation Boltzmann*. La méthode consiste à représenter $\ln\left(I_1 \lambda_1^3 g_2 f_2 / I_2 \lambda_2^3 g_1 f_1\right)$ en fonction de $E_1 - E_2$ pour différentes raies d'une même espèce. La pente de la droite

obtenue, $-1/k_B T$, permet de déterminer la température d'excitation et la linéarité de celle-ci permet de vérifier l'équilibre thermodynamique local.

La température du plasma peut être déterminée par l'étude de *l'élargissement Doppler* des raies. Dans le cas d'une distribution des vitesses Maxwellienne pour les espèces émettrices les raies ont des profils Gaussiens avec la largeur à mi – hauteur (FWHM) donnée par l'équation (II.4). Une relation pratique de calcul de la température est :

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 (T(^{\circ}K)/M (u.m.a))^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

Il faut s'assurer que l'effet Doppler est la cause principale d'élargissement des raies avant d'appliquer cette méthode.

La densité électronique peut être calculée en mesurant la largeur à mi-hauteur FWHM d'une raie spectrale élargie par *effet Stark*. En fait, la relation largement utilisée en pratique dans le calcul de la densité électronique est obtenue par une approximation de l'équation (II.7) :

$$\Delta\lambda_{FWHM} \approx 2wN_e (10^{16} \text{ cm}^{-3}) \quad (\text{II.13})$$

La densité et la température électronique peuvent également être estimées à partir de l'émission continue observée au début de la formation du plasma (lorsque celle-ci est importante). Lorsque l'émission continue devient faible, la température du plasma calculée à partir du spectre continu n'est plus exacte et on utilise la représentation Boltzmann des intensités relatives des raies avec les probabilités de transition et dégénérescences connues.

II.4 Absorption et fluorescence induite par laser

Les spectroscopies d'absorption et de fluorescence induite par laser sont deux techniques qui, à la différence de la spectroscopie d'émission, donnent accès aux densités des niveaux fondamentaux (et métastables). L'utilisation de ces techniques a connu un essor considérable avec le développement des sources accordables. Dans ce domaine, les diodes laser sont de plus en plus utilisées comme source de lumière, du fait de leur faible coût (comparé à un laser accordable large bande), mais également de leur stabilité, qui est essentielle pour la spectroscopie d'absorption (voir plus de détails dans le Chapitre III).

Le principe de la technique d'absorption laser est très simple : un faisceau laser d'intensité $I_0(\lambda)$ est envoyé dans le milieu qu'on veut analyser. Le signal de transmission $I(\lambda)$ à la suite du passage dans le milieu absorbant est enregistré par une photo - détecteur et est décrit par la loi de Beer - Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-k_\lambda L) \quad (\text{II.14})$$

où k_λ est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ du laser et L est la longueur du chemin d'absorption. La densité de l'espèce étudiée par l'absorption entre deux niveaux énergétiques i (inférieur) et j (supérieur), est liée au coefficient d'absorption intégré sur le profil de la raie par la relation:

$$N_i = \frac{\int k_\lambda d\lambda}{\lambda_{ij}^2 \left(\frac{g_j}{g_i} \right) \left(\frac{A_{ji}}{8\pi} \right)} \quad (\text{II.15})$$

où g_j et g_i sont les dégénérescences des niveaux supérieur et inférieur, λ_{ij} est la longueur d'onde centrale de la raie d'absorption, et A_{ji} est le coefficient d'Einstein de la transition.

Ces relations sont très faciles à utiliser pour un plasma stationnaire et homogène, où le coefficient d'absorption a une valeur constante dans le temps et sur une longueur du chemin d'absorption bien définie. Pour les plasmas transitoires (comme les plasmas induits par laser) k_λ est une fonction du temps (par rapport au moment de l'impact laser) et de l'espace (par rapport à la cible), car il dépend directement de la densité « instantanée » et « locale » d'espèces absorbantes. L'enregistrement de l'intensité transmise (II.14) ne donne qu'une mesure intégrale de ce paramètre, ce qui rend l'étude locale très difficile. En pratique, l'enregistrement du signal d'absorption (signal transmis) est fait à différentes distances par rapport à la surface de la cible (faisceau laser parallèle à cette surface) et à différents délais par rapport au moment du tir laser. Ainsi, on peut obtenir des profils d'absorption « totale » des présentes sur le chemin du laser, en fonction du temps, et en fonction de la distance suivant l'axe Z , ce qui permet de dériver une évolution relative de la concentration avec Z . De plus, en balayant le profil de la raie d'absorption avec un laser spectralement fin, on peut

mettre en évidence un éventuel élargissement, qui peut donner des informations sur la température.

Du fait de ses limitations, la technique d'absorption laser est souvent appliquée conjointement avec d'autres techniques d'investigation complémentaires, comme la fluorescence induite par laser, qui permettent d'avoir une estimation de la distribution spatiale des espèces absorbantes [Harnafi and Dubreuil 1991, Dutouquet and Hermann 2001].

Comme pour l'absorption laser, l'avantage de la fluorescence induite par laser (LIF) est la possibilité d'obtenir une information directe sur la densité des constituants du plasma dans leur état fondamental (de ce fait ces deux techniques sont complémentaires à la spectroscopie d'émission). Cependant, la LIF a un avantage vis-à-vis de l'absorption laser, celui de pouvoir donner une distribution spatiale des espèces absorbantes sur le chemin d'interaction avec le laser, alors que par absorption on obtient un signal intégré sur le chemin d'absorption.

Expérimentalement, une radiation laser spectralement fine est envoyée dans le milieu d'étude pour exciter les particules par absorption d'un photon dans un état énergétique plus élevé (transition 1 – 2, Figure II.4). Le signal de fluorescence qui est émis lors de la transition vers un état énergétique inférieur, 2 – 3 (l'état 3 peut aussi (souvent) être le niveau fondamental) est analysé afin d'obtenir des informations sur la densité (équation (II.16)) et la vitesse des particules [Hadrath et al. 2005] :

$$S_{LIF} = \int_0^{\infty} I_{LIF}(t) dt = C n_1 \tau_{eff}^2 (1 - e^{-\tau_L / \tau_{eff}}) \quad (II.16)$$

où C est une constante qui dépend des caractéristiques spectrales de la transition, n_1 est la densité des particules dans l'état 1, τ_L est la durée de temps pendant laquelle le laser est absorbé et τ_{eff} est la durée de temps effective d'émission du signal de fluorescence.

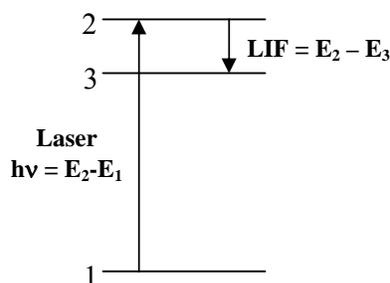


Figure II.4 Schéma de principe de la technique de fluorescence induite par laser.

Nous donnons ci-dessous quelques exemples d'études par absorption et fluorescence induite par laser du plasma produit par ablation de différents matériaux. Ainsi, les distributions temporelles des densités absolues des atomes de lithium dans un plasma produit par irradiation laser d'une cible de lithium en régime de basse fluence (0.9 J/cm^2) au-dessous du seuil de la formation du plasma, ont été obtenues par mesures de fluorescence laser dans la référence [Harnafi and Dubreuil 1991]. Wang et al. [1991] ont mesuré le profil de temps de vol (TOF) à partir du signal de fluorescence (enregistré par un photomultiplicateur) des atomes d'aluminium dans un plasma créée par ablation laser d'une cible d'Al afin de calculer les vitesses d'expansion. En outre, en ajoutant de l'oxygène dans la cellule d'ablation (0.03-1.00 torr) la formation des molécules AlO a été favorisée. Ces molécules ont été détectées par LIF en obtenant la température de rotation pour différents délais par rapport à l'irradiation du laser accordable et le moment de la formation du plasma.

La LIF et la spectroscopie optique d'émission ont été couplées dans une autre étude [Hermann et al. 1995] afin d'investiguer la formation et la propagation du plasma dans le cas de l'ablation d'une cible de TiN en présence d'une atmosphère d'azote. Considérant qu'aux intensités des rayonnements laser suffisamment faibles la plupart des particules évaporées sont des atomes dans l'état fondamental, la méthode LIF a été utilisée pour déterminer leur distribution spatio-temporelle en mesurant le signal de fluorescence à différentes distances de la cible (profils TOF, voir Figure II.5), tandis que les espèces excitées ont été observées par spectroscopie optique d'émission. Comme la distribution TOF est une fonction de plusieurs paramètres, tels que la température de la couche Knudsen T_K , la vitesse la plus probable u_p , et la vitesse du centre de masse u_{CM} , cette technique permet de déterminer leurs valeurs ($T_K \approx 5000 \text{ K}$, $u_p = 2.0 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ et $u_{CM} \approx 0.3 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ dans ce cas).

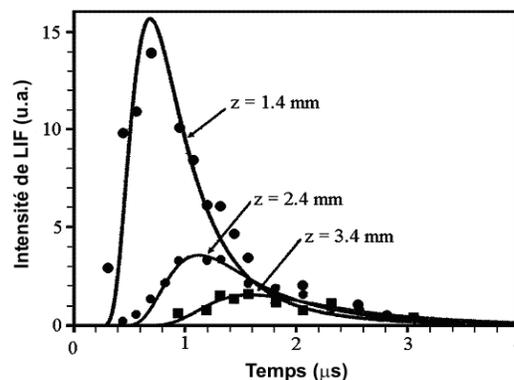


Figure II.5 Signal TOF mesuré par LIF pour les atomes de Ti dans l'état fondamental [Hermann et al. 1995]

II.5 Diagnostic électrique du plasma par sonde de Langmuir

La sonde de Langmuir est largement utilisée comme méthode de diagnostic de base pour la caractérisation des plasmas froids. Typiquement, cette méthode consiste à analyser le courant collecté par une électrode métallique polarisée immergée dans le plasma en fonction du potentiel appliqué (caractéristique courant – tension). A partir de la trace courant – tension ($I - V$), différents paramètres du plasma peuvent être déterminés: la température et la densité, le potentiel du plasma et la distribution des vitesses des électrons.

Pour les plasmas d'ablation laser qui sont relativement peu énergétiques (plasmas froids), les investigations électriques par des sondes Langmuir se sont avérées relativement simples et peu coûteuses pour mesurer la forme de la plume (ou la distribution spatiale d'un certain paramètre), la distribution d'énergie des ions et la température ou la densité des électrons. Les sondes électrostatiques ou Langmuir constituent le premier instrument développé capable d'obtenir des informations sur les paramètres du plasma. Physiquement, ils sont très simples consistant uniquement dans un fil métallique immergé dans un plasma qui est polarisée à un potentiel électrique. Le but pour la plupart des sondes de Langmuir est d'obtenir une courbe de courant en fonction de la tension de polarisation, nécessaire pour déterminer les propriétés du plasma. Cette dépendance courant – tension est obtenue en balayant la tension appliquée sur la sonde et en mesurant le courant collecté, et elle est ensuite utilisée pour déterminer la température et la densité du plasma, par un moyen théorique adéquat [Chen 1965]. Les sondes électrostatiques peuvent également être utilisées dans le mode temps de vol pour les plasmas transitoires en déterminant les caractéristiques du plasma sur son côté ionique (par exemple, distributions de vitesses des ions) [Toftmann et al. 2000 ; Hansen et al. 1998].

II.5.1 Théorie de la sonde Langmuir

Avant de présenter la théorie de la sonde pour la caractérisation du plasma il est nécessaire d'introduire quelques notions qui décrivent les interactions d'un plasma dans le voisinage d'une électrode métallique immergée.

Formation de la gaine de plasma au voisinage d'une paroi

Considérons un plasma stationnaire et électriquement neutre à l'intérieur d'une enceinte isolée. Au voisinage de la paroi métallique Σ (Figure II.7) les électrons et les ions

arrivent en raison de leur mouvement thermique. Due à la grande différence dans leur mobilité, le nombre des électrons qui arrive dans l'unité de temps est supérieur au nombre des ions. Les parois de l'enceinte se chargent donc à un potentiel négatif, V_f (dénommé potentiel flottant), par rapport au potentiel du plasma, V_p . Ainsi, du fait de l'existence de ce potentiel négatif, une zone, dénommée « gaine », se forme au voisinage des parois (Figure II.6), d'où les électrons sont expulsés et au sein de laquelle les ions sont accélérés vers les parois pour garder une région de plasma neutre [Popa and Sârghi 2000]. Sans cette gaine (qui a une épaisseur de l'ordre de la longueur de Debye, voir plus bas), le plasma serait perdu aux parois (car le confinement électrostatique serait absent).

En régime stationnaire le nombre d'électrons qui arrivent est égal au nombre des ions et le courant résultant est nul. L'égalité entre les flux des électrons et des ions est décrite par :

$$j_e = \frac{1}{4} n_e e v_e = j_i = \frac{1}{4} n_i e v_i \quad (\text{II.17})$$

où v_e et v_i sont les vitesses des électrons et, respectivement, des ions qui arrivent sur la paroi.

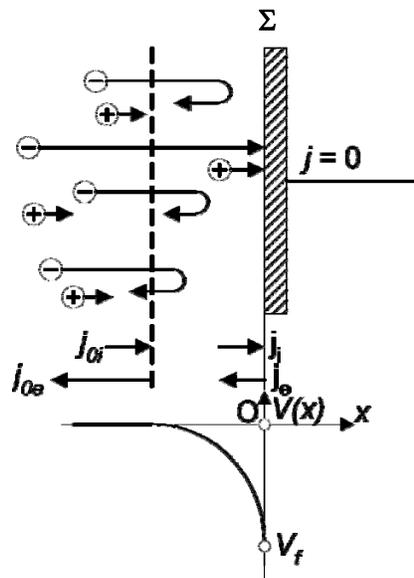


Figure II.6 La formation de la gaine de plasma au voisinage de la paroi [Popa and Sârghi 2000]

Au sein de la gaine, la densité électronique est donnée par :

$$n_e = n_{e0} \exp\left(\frac{-e(V_p - V_f)}{k_B T_e}\right) \quad (\text{II.18})$$

où n_{e0} est la densité au cœur du plasma, V_p est le potentiel du plasma, k_B la constante de Boltzmann et T_e la température électronique. La différence de potentiel V entre la paroi (V_f) et le plasma (V_p) peut être exprimée par :

$$V = V_f - V_p = -\frac{k_B T_e}{e} \ln\left(\frac{n_i}{n_e}\right) \quad (\text{II.19})$$

Épaisseur de la gaine

Pour pouvoir calculer l'épaisseur de la gaine on suppose la température des ions négligeable et on note avec u_0 la vitesse des ions à l'entrée de la gaine. A partir de la loi de conservation de l'énergie et en supposant qu'aucune collision ne se produit, on montre que la variation de la densité des ions dans la gaine est donnée par :

$$n_i(x) = n_0 \left(1 - \frac{2eV}{m_i u_0^2}\right)^{-1/2} \quad (\text{II.20})$$

où n_0 est la densité du plasma dans la région non perturbée.

Enfin, l'épaisseur de la gaine, région où la densité électronique est négligeable, est donnée par la relation de Child :

$$D = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2eV}{k_B T_e}\right)^{3/4} \quad (\text{II.21})$$

où λ_D est la longueur de Debye ($\lambda_D = \sqrt{\epsilon_0 k_B T_e / n_e e^2}$).

II.5.2 Caractérisation du plasma statique

La formation de la même gaine survient lorsqu'une électrode métallique est immergée dans le plasma. Par la polarisation électrique de l'électrode il existe un champ électrique au voisinage de sa surface qui dérive et qui permet à un type d'espèces, qui entre dans la gaine,

d'atteindre la surface conductrice; inversement, il repousse les espèces de charge opposée. Une telle surface conductrice constitue une « sonde de Langmuir ». Le critère de base d'une électrode métallique pour fonctionner comme une sonde de Langmuir est d'avoir sa dimension (le diamètre pour la sonde plane et la longueur pour la sonde cylindrique) plus grande que la longueur de Debye.

Considérons le cas d'une sonde plane, de surface S , le potentiel du plasma V_p et le potentiel appliqué V_s . La condition pour qu'une particule (électron) de masse m qui entre dans la gaine avec une composante de la vitesse selon la normale à la surface de la sonde v_{\perp} puisse atteindre la surface de la sonde est donnée par :

$$\frac{1}{2}mv_{\perp}^2 > |e(V_p - V_s)| \quad (\text{II.22})$$

Pour un potentiel appliqué $V_s = V_p$, sur la surface de l'électrode viendront les particules du plasma (ions et électrons) sans être accélérés ou décélérés vers celui-ci dans leur mouvement thermique. Cette situation correspond au point d'inflexion de la caractéristique I-V (Figure II.7). Dû fait que la densité du courant électronique est plus importante que cela due au courant ionique, sur la surface de la sonde arrivera plus d'électrons que d'ions et, en conséquence, le courant collecté sera prépondérant électronique $I = I_{e0} - I_{i0}$.

Pour un potentiel négatif appliqué sur la sonde en rapport avec le potentiel du plasma le courant électronique collecté par la sonde décroît exponentiellement (région B de la caractéristique courant-tension, Figure II.7) pendant que les ions sont tous collectés. Étant donné que seuls les électrons qui satisfont la relation (II.22) sont collectés, le courant électronique est :

$$I = I_{e0} \exp\left[-\frac{e(V_p - V_s)}{k_B T_e}\right] - I_{i0}, \quad V_s < V_p \quad (\text{II.23})$$

où I_{e0} est le courant électronique de saturation ($I_{e0} = Sen_0 \sqrt{T_e / 2\pi m}$). Pour une valeur du potentiel appliqué $V_s = V_f$ le flux des électrons qui arrive sur la surface de sonde devient égal au flux des ions et, en conséquence, le courant collecté est nul. Ce potentiel est appelé potentiel flottant. Si le potentiel est très négatif tous les électrons sont rejetés et le courant

collecté devient $I = I_{i0} = Sen_0 \sqrt{T_e / eM}$, le courant de saturation ionique (où M est la masse ionique).

Pour des potentiels de polarisation au-dessus du potentiel du plasma, il y a une expression équivalente :

$$I = I_{e0} - I_{i0} \exp\left[\frac{e(V_p - V_s)}{k_B T_i}\right], \quad V_s > V_p \quad (\text{II.24})$$

décrit par la région A de la caractéristique (Figure II.7) où tous les électrons sont collectés pendant que les ions sont rejetés de plus en plus. Si le potentiel de polarisation est très supérieur au potentiel du plasma, le courant collecté par la sonde est donné par le courant de saturation électronique ($I = I_{e0}$). En pratique, le courant électronique continue à augmenter avec le potentiel appliqué à cause de l'élargissement de la région de collection des charges.

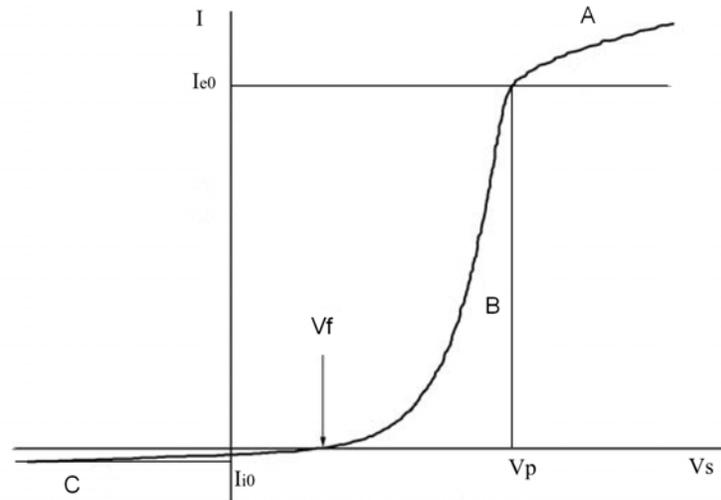


Figure II.7 Caractéristique courant - tension (I-V) typique : A région de saturation électronique, B région de retard des électrons et C région de saturation ionique.

La représentation semi-logarithmique de la caractéristique (I-V) donne de le potentiel de plasma et la température électronique. Pour la région B ($V_s < V_p$), où la contribution ionique peut être négligé, le logarithme du courant varie linéairement avec la tension V_s et à partir de la pente de cette dépendance, ($e/k_B T_e$) on peut déduire la température électronique.

Le changement de pente peut indiquer l'existence d'encore un group énergétique d'électrons [Popa and Sârghi 2000].

II.5.3 Caractérisation d'un plasma en expansion

Le plasma produit par ablation laser peut également être caractérisé par la méthode de la sonde Langmuir, soit en construisant la caractéristique courant –tension (voir le paragraphe III.2.1 du Chapitre III), soit en l'utilisant en mode temps de vol. Les expressions données ci-dessus pour un plasma statique s'appliquent directement, en remplaçant la densité électronique constante n_e par la densité dépendante du temps $n_e(t)$. Ainsi, on aura pour chaque valeur de la densité électronique une courbe de caractéristique courant – tension qui décrit un certain moment de l'expansion du plasma.

Le mode temps de vol est décrit par un certain nombre d'études dont on rappelle les références [Koopman 1971, Segall and Koopman 1973, Hershkowitz 1989]. Pour les ions, en supposant que l'expansion se produit exactement selon la direction perpendiculaire au plan de la sonde, le courant ionique de saturation, à l'instant t , est :

$$I_{i0}(t) = en_i(t)v_i(t)S \quad (\text{II.25})$$

où $n_i(t)$ et $v_i(t) (\equiv v_{TOF})$ sont la densité et, respectivement, la vitesse de déplacement des ions à l'instant t . L'énergie cinétique d'un ion de vitesse $v_i(t)$ est $1/2 \times m_i v_i^2(t)$. Pour pouvoir être collecté par la surface de la sonde, à l'instant t l'ion de vitesse $v_i(t)$ doit avoir une énergie associée $eV_i(t) = mv_i^2(t)/2 > eV_s$, où V_s est le potentiel appliqué sur la sonde. Pour une vitesse d'expansion de l'ordre de 10^4 m/s (valeur typique pour la vitesse des ions dans les plasmas produits par ablation laser) on en déduit $V_i(t) \sim 20$ V. Donc, au voisinage du potentiel du plasma (typiquement de l'ordre de quelques volts), le courant ionique se manifeste comme une contribution approximativement constante qui se soustrait au courant électronique pour pouvoir mesurer T_e . Après avoir extrait la contribution des charges positives, T_e est déterminée à partir de la région de variation du courant I_s par rapport aux valeurs des tensions au-dessous du potentiel plasma (Figure II.7, région B). La description détaillée de la procédure de détermination de T_e est présentée dans le Chapitre III.

Chapitre III

Mise en œuvre des techniques expérimentales

Dans ce chapitre de la thèse seront présentés les dispositifs expérimentaux qui ont permis la réalisation de diverses études de diagnostic du plasma produit à l'impact d'un faisceau laser avec différents matériaux cible. Les travaux expérimentaux ont été réalisés pendant le programme établis par la convention de cotutelle entre l'Université Lille 1 (France) et l'Université « Al. I. Cuza » de Iasi (Roumanie) sur des dispositifs qui seront présentés individuellement. Ainsi, pour les travaux réalisés à Lille nous avons mis en œuvre des méthodes d'investigation optiques (imagerie par caméra ICCD rapide, spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement) et électriques (sonde de Langmuir en mode temps de vol), alors qu'à Iasi des mesures par absorption laser et sonde de Langmuir en mode « caractéristique courant – tension » ont été effectuées.

III.1 Dispositif expérimental mis en place à Lille

Un arrangement expérimental basé sur l'utilisation de l'imagerie rapide (ICCD), de la spectroscopie optique d'émission résolue temporellement et spatialement (SOE) et de la sonde de Langmuir dans *le mode d'opération temps de vol* (SL-TOF), a été mis en œuvre au laboratoire PhLAM dans le but d'investiguer la dynamique du plasma produit par ablation laser (voir Figure III.1).

La pièce centrale de l'expérience est représentée par l'enceinte à vide en acier inoxydable, de forme cylindrique et d'un volume d'environ 10 l. Elle est équipée avec un système de pompage composé d'une pompe sèche (Varian TriScroll 300) qui permet de réaliser un vide préliminaire de $2 \cdot 10^{-3}$ torr et qui joue également le rôle de pompe primaire pour la pompe turbomoléculaire de 550 l/s (Varian TV-551) qui est utilisée pour atteindre une pression de travail d'environ 10^{-7} torr. Les différents matériaux cibles

utilisés (échantillons généralement sous forme de disques de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) sont placés sur un porte-échantillon situé sur un système micrométrique de déplacement 3D.

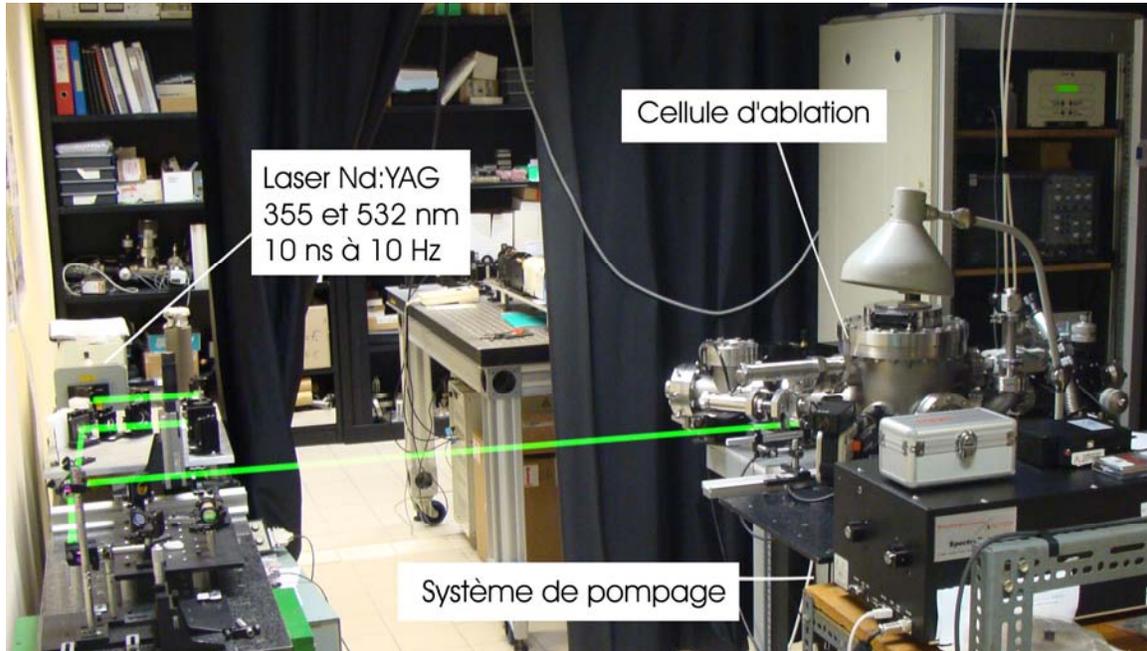


Figure III.1 Image du dispositif expérimental mis en place au laboratoire PhLAM pour les études d'imagerie rapide ICCD, spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement, et sonde de Langmuir en mode temps de vol.

Ces échantillons sont irradiés par un faisceau laser focalisé sur la surface de la cible à l'aide d'une lentille de distance focale 25 cm (voir Figure III.2). Les sources utilisées sont des lasers Nd:YAG (Quantel, Continuum) de durée d'impulsion 10 ns et avec un taux de répétition de 10 Hz. Les deuxième (532 nm) et troisième (355 nm) harmoniques de ces lasers ont été utilisées dans nos études. Un système d'atténuateurs monté à l'extérieur du laser (Figure III.3) permet le contrôle de l'énergie des différentes harmoniques. Le montage optique réalisé dans ce module assure une direction de sortie colinéaire pour les faisceaux de différentes longueurs d'onde (1064 nm, 532 nm, 355 nm et 266 nm). Les énergies maximales fournies à ces longueurs d'onde sont de 320 mJ/impulsion à 532 nm et 65 mJ/impulsion à 355 nm. La direction du faisceau laser peut être normale à la cible ou inclinée à 45°. Le diamètre de la tache de focalisation sur l'échantillon est d'environ 300 μm . Pour une énergie typique de 50 mJ/impulsion, on

obtient une fluence de l'ordre de 10^2 J/cm^2 , ce qui équivaut à une intensité de l'ordre de 10^{10} W/cm^2 . L'énergie du laser est monitorisée par des mesureurs de puissance / énergie (Molelectron ou Ophir Nova II).

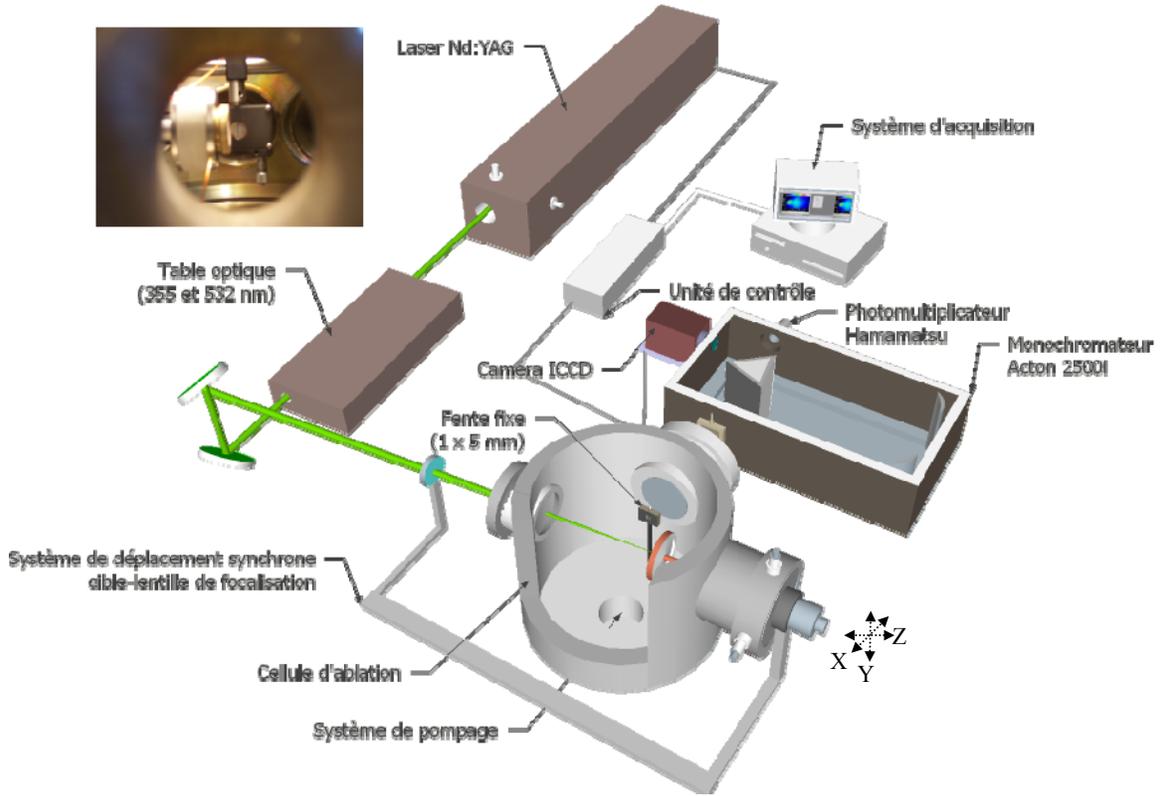


Figure III.2 Schéma de l'arrangement expérimental pour les mesures optiques (spectroscopie d'émission et imagerie rapide)

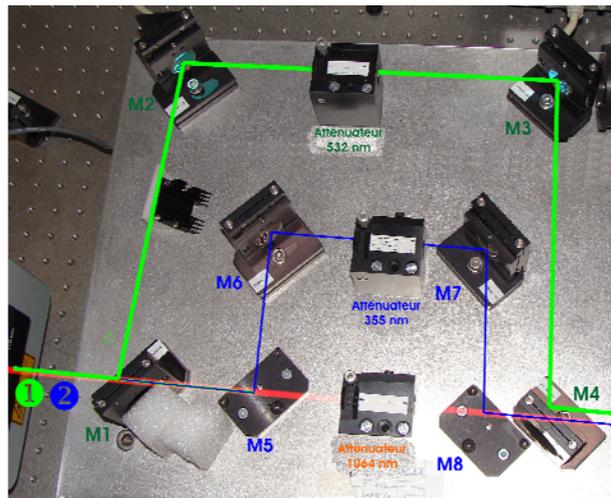


Figure III.3 Système d'atténuation et de séparation des harmoniques

Le système de détection est spécifique à chaque méthode utilisée, et sera présenté séparément dans ce qui suit.

III.1.1 Imagerie de la plume par caméra ICCD rapide

Dans le cas des plasmas transitoires dont les paramètres évoluent rapidement en temps, il est nécessaire d'avoir des détecteurs rapides en réponse et d'une grande sensibilité. Les caméras CCD intensifiées répondent très bien à ces critères (voir Chapitre II). Au cours de nos expériences nous avons utilisé deux caméras Princeton Instruments :

1. PI MAX, dimensions de la matrice 576x384 pixels, 23 x 23 μm /pixel, durée minimale d'ouverture de la porte 2 ns, générateur de délai programmable PG200
2. PI-MAX2 avec intensificateur UNIGEN2 (rendement quantique > 35% de l'UV à l'IR), dimensions de la matrice CCD 1024x1024 pixels (13 x 13- μm / pixel), durée minimale d'ouverture de la porte 2 ns, générateur de délai programmable intégré (PTG)

Le générateur de délai permet de déclencher l'ouverture de la porte à différents délais par rapport au moment de l'impulsion laser (utilisé comme référence temporelle) et de surprendre ainsi diverses séquences de l'expansion du plasma (chaque séquence étant réalisée sur une impulsion laser différente). L'image de la plume sur le détecteur CCD a été obtenue soit directement avec l'aide d'un objectif optique (Nikon), soit, dans la deuxième « génération » du montage expérimental, en plaçant la caméra dans le plan de sortie d'un monochromateur Acton 2500i et en utilisant le miroir disponible sur la tourelle de celui-ci (voir détails plus bas).

Cette technique permet le suivi de la dynamique des plasmas transitoires en images suggestives (voir Figure III.4a), en fournissant des informations sur les dimensions du plasma, les vitesses d'expansion ou la distribution spatio-temporelle de l'émission optique globale des particules excitées. L'image est obtenue sous forme numérique, ce qui permet une analyse ultérieure par les techniques de traitement de l'image. Le traitement des images est réalisé grâce au logiciel WinSpec/32. Une

calibration de des dimensions de la plume peut être effectuée en enregistrant une image d'un objet de dimensions connues (par exemple le porte-échantillon, voir Figure III.4b) et en obtenant ainsi le rapport mm/pixel.

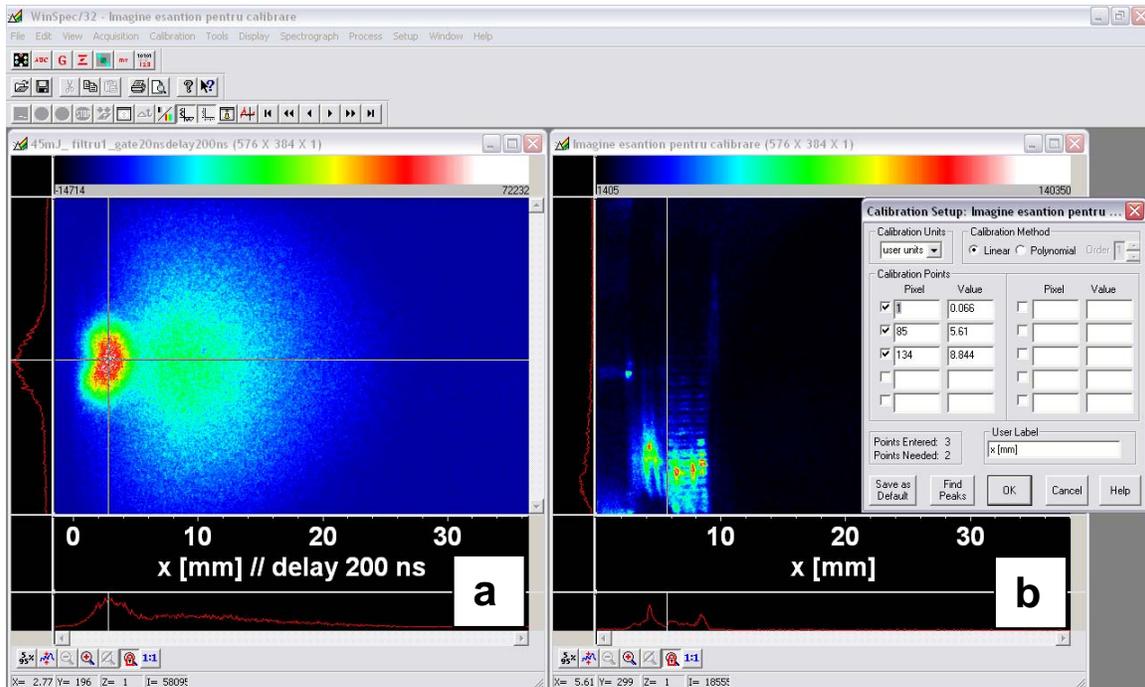


Figure III.4 a) Image typique de la plume d'expansion obtenue par la technique d'imagerie ICCD rapide ; b) Calibration des images bidimensionnelles par rapport aux dimensions du porte-échantillon (logiciel WinSpec/32).

Le principal défaut de cette technique est qu'elle enregistre l'émission globale du plasma, sans donner une indication individuelle sur les contributions des différentes espèces excitées présentes dans la plume. Afin d'accéder à ces informations, la spectroscopie optique d'émission doit être utilisée.

III.1.2 Spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement

A la suite de l'impact du laser sur la cible, quelle que soit la direction d'incidence (normale ou à 45°), la plume d'ablation aura une direction d'expansion normale sur la surface de l'échantillon (axe Z). Afin de sélectionner l'émission de différentes zones dans le plasma en expansion, nous avons placé à l'intérieur de la chambre à vide une fente fixe

de 1 mm de largeur (suivant Z) et de 5 mm de hauteur (suivant Y), située à 60 mm de l'axe d'expansion ($X = 60$ mm). A l'aide d'une lentille convergente, l'image d'une « tranche » du plasma (définie par la fente fixe) est formée sur la fente d'entrée d'un monochromateur (avec un grandissement typiquement de 1/10). Afin de sonder des zones situées à différentes distances z de la cible, nous avons choisi de garder la position de la fente fixe à l'intérieur de la chambre à vide, et de déplacer la cible. Pour que la fluence laser ne change pas avec ce déplacement, nous avons réalisé un système mécanique qui permet le mouvement solidaire de la cible (sur l'axe Z) et de la lentille de focalisation du laser (voir Figure III.2). De cette manière, la dimension du spot laser au niveau de la cible est gardée constante. La distance relative cible – fente a été typiquement variée dans la gamme 0.5 – 10 mm pour enregistrer les profils temporels d'intensité d'émission (intégrées sur le plan XY) avec une résolution spatiale (en direction de l'axe Z) qui dépendra de la largeur de la fente du monochromateur (entre $\sim 0,1$ mm pour une fente de $10 \mu\text{m}$ et 1 mm pour une fente de $100 \mu\text{m}$).

Historiquement l'arrangement expérimental a connu différentes versions. Dans un premier temps (pour les études sur les plasmas créés sur Al, Cu et BNSiO_2) le monochromateur utilisé était un Jobin – Yvon de distance focale 25 cm, prévu avec un réseau de diffraction de 1200 traits/mm et avec un système de déplacement du réseau motorisé. En sortie du monochromateur, un photomultiplicateur rapide (Hamamatsu, modèle S1722-02) est utilisé pour détecter la lumière dispersée. La Figure III.5 montre comme exemple la réponse temporelle du photomultiplicateur à la longueur d'onde 414,99 nm (qui correspond à l'émission d'une raie de l'ion Al^{++} , enregistrée à une distance de 1,2 mm de la cible).

La réponse du monochromateur est transférée en temps réel vers un oscilloscope numérique rapide (2 GHz, LeCroy WaveRunner 6200A). Afin de réaliser le spectre d'émission du plasma la procédure suivante a été mise en œuvre : avec le réseau du monochromateur tournant à une certaine vitesse (généralement 20 nm/min) et avec un taux de répétition des impulsions laser de 10 Hz, les traces temporelles données par le photomultiplicateur sont successivement enregistrées par l'oscilloscope et en utilisant sa fonction "Trend" on suit l'évolution de l'intensité du pic de ces traces sur les impulsions successives ; en synchronisant le départ de cette procédure avec le départ de la rotation

du réseau du monochromateur (figure III.6), on peut tracer une courbe du signal en fonction du temps, c'est-à-dire en fonction de la longueur d'onde, ce qui correspond à enregistrer le spectre d'émission. Avec les valeurs ci-dessus, on a 600 impulsions laser par minute, ce qui revient à 30 points de mesure par nm, valeur largement suffisante en tenant compte que la résolution spectrale du monochromateur est de l'ordre de 1 nm.

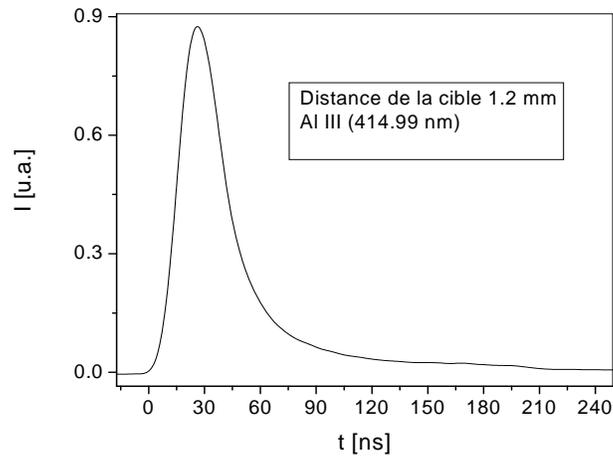


Figure III.5 Réponse temporelle du photomultiplicateur à une raie d'émission d' Al^{++} située à 414,99 nm.

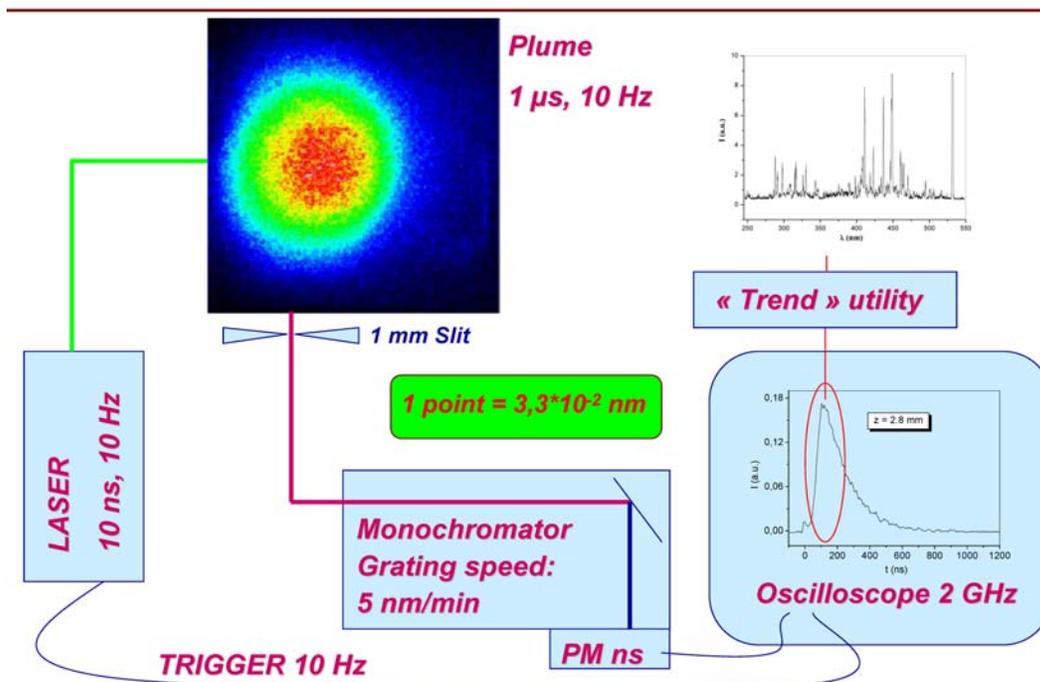


Figure III.6 Schéma d'acquisition du spectre d'émission par le monochromateur, le photomultiplicateur et l'oscilloscope

Dans la deuxième version du dispositif expérimental, le monochromateur Jobin-Yvon a été remplacé par un monochromateur Acton 2500i de distance focale 50 cm. Cette version a été utilisée notamment pour l'étude des plasmas produits par ablation laser de matériaux comme Al_2O_3 , MgO et $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$. Ce monochromateur est prévu avec une tourelle qui peut accueillir trois réseaux de diffraction, ou bien deux réseaux et un miroir (Figure III.7). Il a également deux sorties pour la lumière dispersée, une vers une caméra ICCD (cette fois la direction horizontale de la matrice CCD constitue l'échelle des longueurs d'onde), et une autre vers un photomultiplicateur (pour obtenir l'évolution temporelle d'une certaine raie d'émission). Le miroir sert à faire directement l'imagerie de la plume avec la caméra montée sur le monochromateur (la fente d'entrée de celui-ci est dans ce cas enlevée pour laisser une ouverture de 12 mm). Les deux réseaux disponibles sur notre dispositif ont 300 et, respectivement, 2400 traits/mm. Le réseau de 300 traits/mm permet d'enregistrer un spectre plus large (~ 80 nm), mais avec moins de résolution, alors que le réseau plus dispersif permet d'avoir une très bonne résolution spectrale ($\sim 0,06$ nm avec une fente d'entrée de $10 \mu\text{m}$), mais sur un domaine spectral plus étroit (~ 8 nm). Le « collage » de plusieurs spectres adjacents permet ensuite d'obtenir la zone spectrale désirée à haute résolution (procédure automatisée prise en charge par le logiciel de la caméra et du monochromateur).

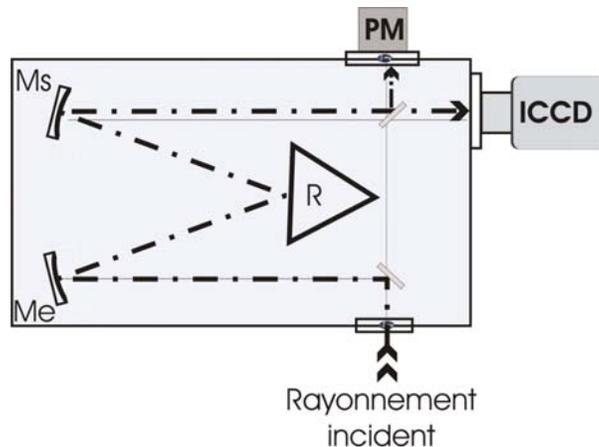


Figure III.7 Schéma optique du monochromateur Acton 2500i.

Notons également que pour l'acquisition d'un spectre large (200 - 1000 nm), un spectromètre Ocean Optics HR2000+ a été utilisé. Celui-ci est composé d'une matrice

CCD avec 2048 éléments, un convertisseur A/D 2 MHz (qui permet de capturer et de transférer un spectre complet en mémoire toutes les millisecondes lorsque le spectromètre est interfacé à un PC via le port USB) et un réseau de diffraction de 600 traits/mm. Bien que la résolution soit moindre dans ce cas, l'utilisation de ce spectromètre comme étape intermédiaire est très bénéfique, car elle permet d'avoir une vue d'ensemble de tout le spectre d'émission, pour ensuite sonder les zones spectrales les plus intéressantes à l'aide du monochromateur Acton à haute résolution.

III.1.3 Sonde de Langmuir dans le mode temps de vol (SL-TOF)

Pour une partie des expériences effectuées à Lille, le diagnostic électrique du plasma a été réalisé avec une sonde de Langmuir cylindrique dans le mode d'opération temps de vol (SL-TOF). La sonde de Langmuir permet dans ce mode d'opération d'obtenir des renseignements sur le courant ionique du plasma, en appliquant un potentiel électrique suffisamment négatif pour rejeter les électrons. Ainsi, dans le cas du plasma produit par ablation de chalcogénures As_xSe_{100-x} la sonde cylindrique de Langmuir est polarisée à -30 V et le courant ionique de saturation est enregistré spatialement en différents points sur l'axe de symétrie de la plume. Le circuit électrique de polarisation est présenté dans la Figure III.8.

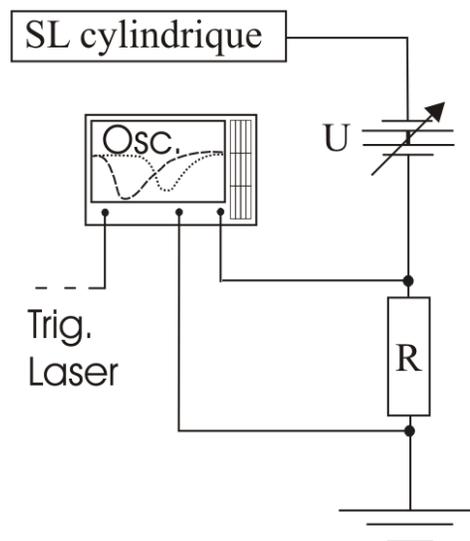


Figure III.8 Schéma électrique de la sonde de Langmuir utilisée dans le mode d'opération temps de vol (SL-TOF).

La sonde cylindrique est une électrode métallique d'acier inoxydable avec une surface active de 0.043 mm^2 . L'acquisition du signal induit par la collecte des charges électriques est faite en synchronisation avec l'impulsion laser. La synchronisation directe entre le laser et l'oscilloscope est faite entre le signal de *Sync. Out* du laser et le module de *Sync. Ext.* de l'oscilloscope.

III.2 Dispositifs expérimentaux mis en place à Iasi

Les expériences réalisées dans le laboratoire de l'Université « Al. I. Cuza » de Iasi (Roumanie) ont porté notamment sur l'étude de la densité et de la température électroniques par sonde de Langmuir en mode « caractéristique courant – tension » et sur l'étude de la composante neutre du plasma par absorption laser. Une image du laboratoire montrant l'arrangement expérimental avec le laser excimère (ligne bleue) et la chambre d'ablation sous vide est présentée dans la Figure III.9.

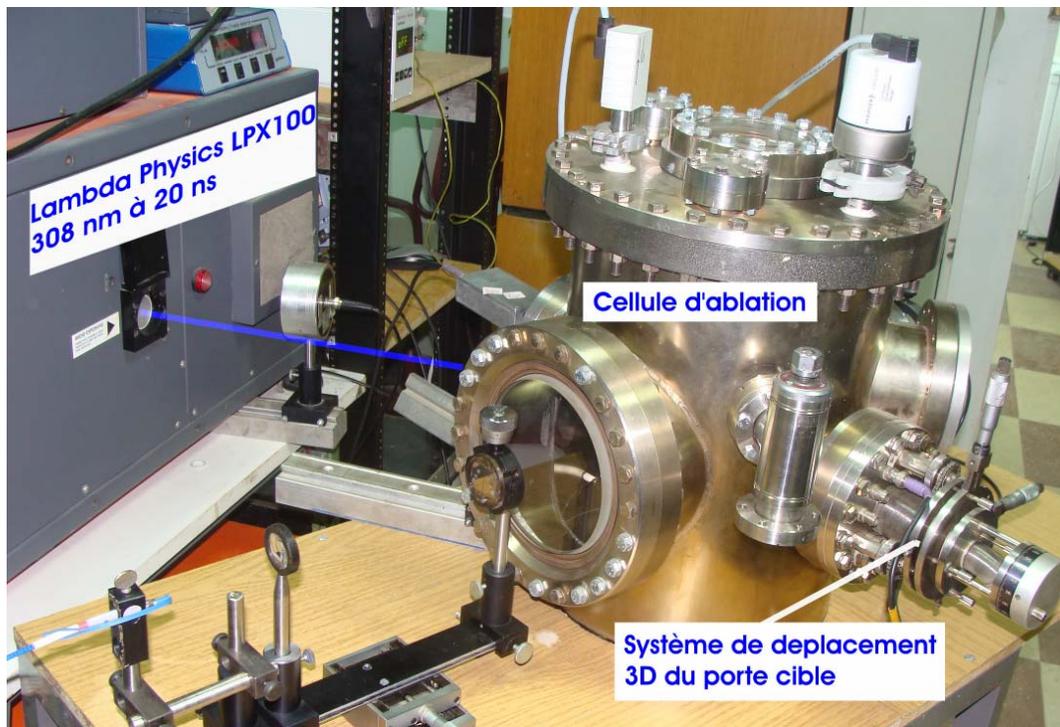


Figure III.9 Image du laboratoire (UAIC Roumanie) montrant l'arrangement expérimental avec le laser d'ablation (bleu) à l'incidence de 45° sur la surface de la cible.

Le laser utilisé pour produire le plasma est le laser excimère XeCl Lambda Physics (modèle LPX100). Pour ce laser l'inversion de population est faite dans un mélange gazeux (Xe, HCl et Ne en différents pourcentages) où grâce à l'énergie de pompage d'une décharge électrique (thyatron) les molécules exciplexes se forment (la molécule exciplexe est constituée de deux monomères et n'est stable qu'en état excité). Le rayonnement du laser XeCl est émis à une longueur d'onde caractéristique de 308 nm et pour une durée de l'impulsion de 20 ns (à un taux de répétition de 10 Hz).

Les mesures ont été faites sur un plasma produit à basse pression (10^{-6} torr de pression du gaz résiduel) dans une chambre (cellule d'ablation) évacuée par un système de pompage Edwards composé par une pompe à palettes à deux étages (BS 5000 PT, 1410 rot/min) et une pompe turbomoléculaire (Edwards EXT250).

III.2.1 Sonde de Langmuir dans le mode caractéristique courant-tension

Une sonde de Langmuir dans le mode d'opération « caractéristique courant – tension » (I-V) a été utilisée à Iasi afin de déterminer les caractéristiques de la composante électronique d'un plasma produit par ablation laser excimère d'une cible ferromagnétique (FeCuNbSiB). Le choix de ce matériau a été motivé par son utilisation dans le processus de dépôt des couches minces ferromagnétiques amorphes par ablation laser [Dobromir et al. 2007], en cours dans le groupe de Iasi.

La sonde cylindrique utilisée à Iasi a les mêmes caractéristiques techniques que celle utilisée à Lille pour l'étude du courant ionique de saturation : acier inoxydable avec les dimensions de 0,2 mm en diamètre et 5 mm de longueur (0.043 mm^2 de surface active). Le même circuit électrique de polarisation (Figure III.8) est utilisé.

Pour pouvoir déduire la densité et la température électroniques nous avons construit les caractéristiques courant – tension à chaque instant de l'évolution temporelle du plasma. Ainsi, la sonde a été polarisée dans la gamme de tension électrique de -17 à +15 V et pour chaque tension de polarisation nous avons enregistré une trace temporelle du courant collecté par la sonde. Par exemple, dans la figure III.10 on a l'évolution temporelle du courant collecté par la sonde à 30 mm de la surface de la cible pour une tension de polarisation de +12 V.

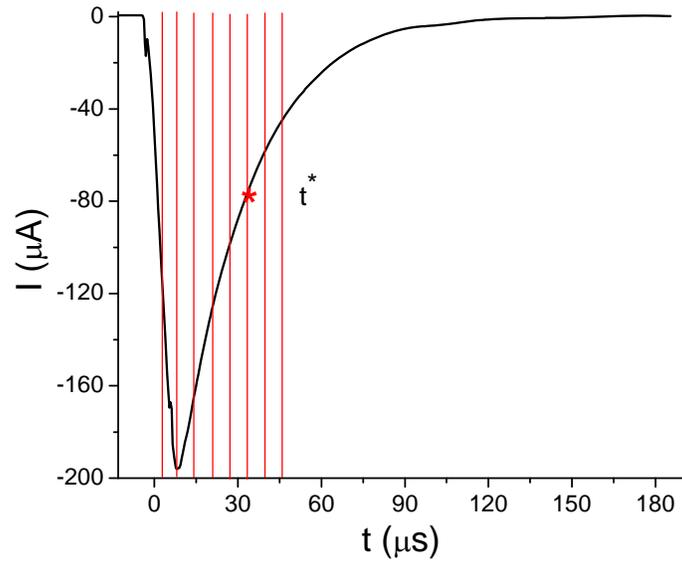


Figure III.10 Trace temporelle du courant collecté par la sonde à 30 mm de la cible pour une tension de polarisation électrique de +12 V.

Lorsque la tension de polarisation prend différentes valeurs, pour chaque instant t^* dans l'expansion du plasma on a une série de valeurs tension – courant (V_s^*, I_s^*) qui peut être utilisée pour construire la caractéristique courant – tension pour chaque instant et chaque distance cible – sonde. On peut ainsi construire, en extrayant de ces courbes les valeurs $I = f(V, t, d)$, une matrice de caractéristiques courant - tension :

$$\begin{bmatrix} t_1 \rightarrow (V_s^{(1,0)}, I_s^{(1,0)}); (V_s^{(1,1)}, I_s^{(1,1)}); \dots; (V_s^{(1,x)}, I_s^{(1,x)}) \\ t_2 \rightarrow (V_s^{(2,0)}, I_s^{(2,0)}); (V_s^{(2,1)}, I_s^{(2,1)}); \dots; (V_s^{(2,x)}, I_s^{(2,x)}) \\ \dots \\ t_* \\ \dots \\ t_n \rightarrow (V_s^{(n,0)}, I_s^{(n,0)}); (V_s^{(n,1)}, I_s^{(n,1)}); \dots; (V_s^{(n,x)}, I_s^{(n,x)}) \end{bmatrix}$$

où les lignes représentent les différents moments par rapport à l'impulsion laser et les colonnes les différentes distances par rapport à la cible. Par exemple, dans la Figure

III.11a est présentée la caractéristique I-V à 5,2 μs de l'impulsion laser et à 30 mm de la surface de la cible. Une fois la caractéristique I-V obtenue, nous suivons la procédure classique de traitement des données en conformité avec la théorie présentée dans les références [Koopman 1971, Segall et Koopman 1973, Hershkowitz 1989].

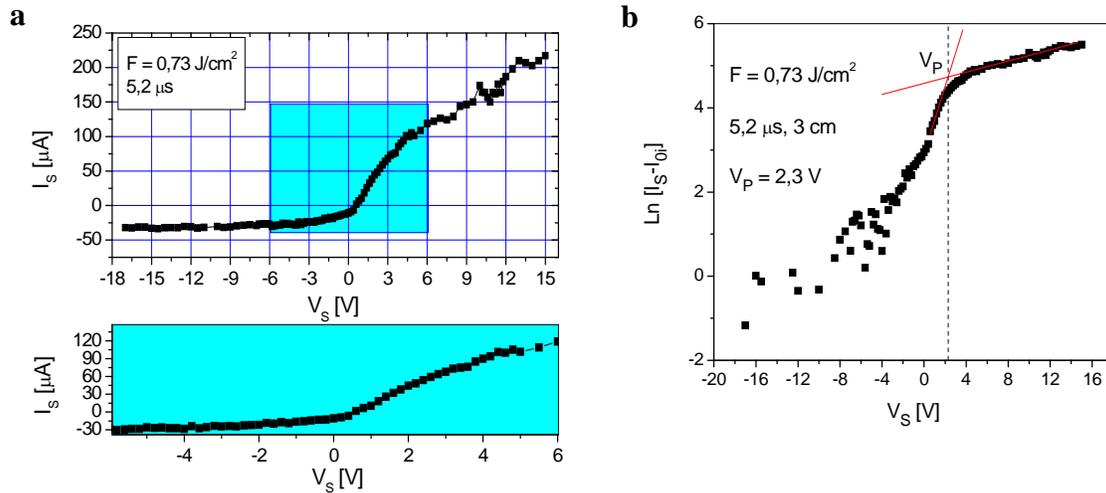


Figure III.11 Analyse de la trace I-V obtenue à 5,2 μs de l'impulsion laser et à 30 mm de la cible: (a) caractéristiques courant – tension obtenues avec zoom autour du potentiel du plasma, et (b) représentation semi-logarithmique (détermination du potentiel du plasma).

Pour obtenir des informations correctes sur le gaz électronique du plasma il faut distinguer entre les deux contributions, électronique et ionique, à la trace I - V. Pour des potentiels électriques de polarisation de plus en plus élevés (et positifs) le courant augmente exponentiellement (Figure III.11a) dû à l'accroissement (par effets de bords) de la surface de collecte des charges électriques. En diminuant le potentiel appliqué on rencontre la région où les électrons pour arriver sur la surface de la sonde doivent avoir une énergie cinétique plus élevée que eV_s . Le point où le courant I_s est nul s'appelle potentiel flottant. Dans cette région, où les flux d'électrons et d'ions sont comparables, le flux total d'électrons peut être déduit par l'ajout du signal de saturation ionique au signal enregistré. Le courant ionique de saturation a été pris comme la moyenne du signal obtenu dans la région de polarisation de -17 à -5 V, où les valeurs sont presque constantes. Ensuite, pour éviter l'effet de l'augmentation de la surface de collecte des

électrons, le moyen le plus souvent utilisé est d'éliminer la région de la caractéristique au-delà du potentiel du plasma (potentiel déterminé par la représentation semi-logarithmique du courant I (en ajoutant le courant ionique de saturation) en fonction de la tension de polarisation V_s , voir Figure III.11b).

III.2.2 Absorption laser

La spectroscopie d'absorption appliquée aux plasmas s'est beaucoup développée avec l'essor des diodes laser, notamment à cause de leur stabilité et de leur faible coût par rapport aux lasers accordables large bande. Une variété de diodes laser est maintenant disponible, accordables sur quelques nanomètres en longueur d'onde, et avec une largeur à mi-hauteur typiquement de quelques dizaines de picomètres. Le principe de fonctionnement d'une diode laser est l'émission de la radiation laser à la suite de la polarisation électrique d'une jonction électronique. La longueur d'onde émise dépend du type de semi-conducteur, par exemple : AlGaInP – 630, 670, 680, 690 nm, AlGaAs – 780, 830 nm, InGaAs – 980 nm, etc.

Dans notre cas, nous avons utilisé une diode laser émettant autour de 394.4 nm sur un domaine de longueur d'onde de l'ordre de 14 pm (Toptica DL100, largeur spectrale ~ 1 MHz) pour étudier le plasma produit par ablation laser (XeCl 308 nm, incidence 45°) d'une cible d'aluminium (pureté 99,9%). La transition étudiée a été Al I $3s^23p - 3s^24s$ à 394.4 nm. Le schéma de l'arrangement expérimental est présenté dans la Figure III.12. En plus de la diode laser, le système comprend un interféromètre Fabry – Perot FPI 100 (intervalle spectrale libre de 1GHz), un wavemeter WaveMaster (résolution 0.001 nm), la photodiode rapide (10 ns) et un oscilloscope LeCroy WaveRunner 6200A (2 GHz). L'interféromètre est utilisé lors des réglages préalables afin de mesurer et contrôler les caractéristiques spectrales du rayonnement émis par la diode laser. Une fois les réglages préalables effectués, le faisceau de la diode est envoyé par le miroir semi – réfléchissant BS 2 (Figure III.12) d'une part vers le wavemeter (qui a le rôle de mesurer précisément la longueur d'onde du rayonnement) et, d'autre part, vers le plasma (à l'aide du miroir M3) sur une direction perpendiculaire à la direction d'expansion. Le signal transmis, ainsi que le signal émis par le plasma, sont détectés par

la photodiode rapide P2 et enregistré par l'oscilloscope. Afin de limiter le plus possible le signal dû à l'émission du plasma, la photodiode P2 a été éloignée de l'enceinte (à environ 1 m) et deux diaphragmes de 3 mm de diamètre ont été placés sur le chemin du laser.

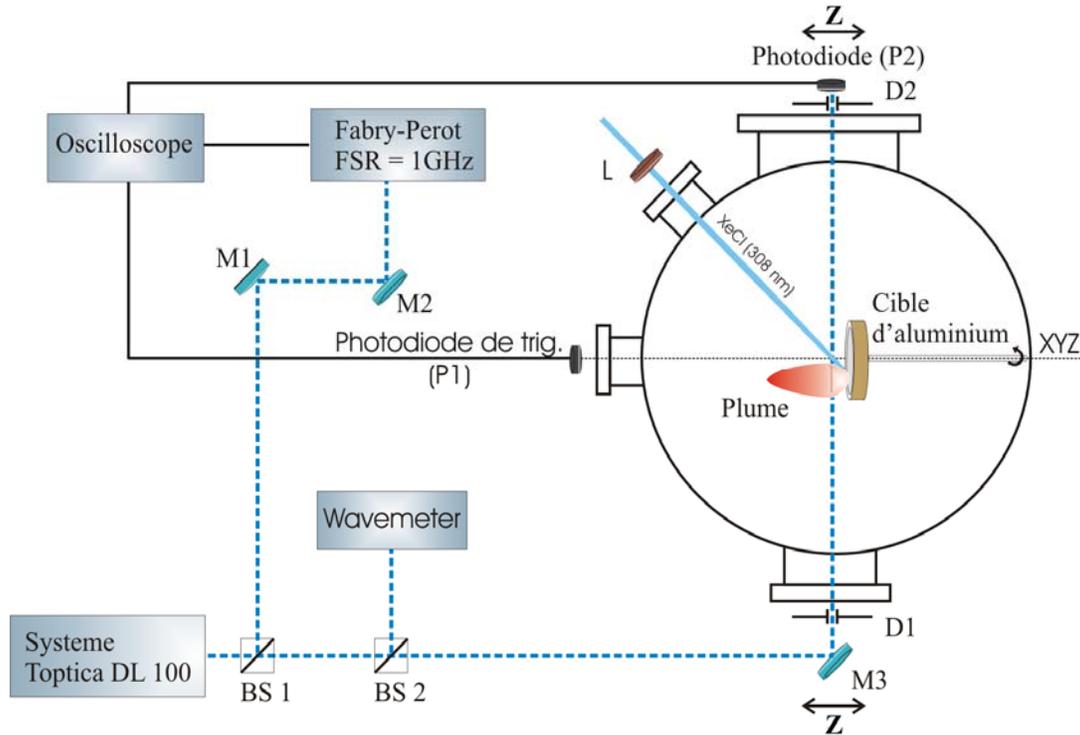


Figure III.12 Schéma de l'arrangement expérimental pour les mesures d'absorption par diode laser.

Le système d'acquisition est commandé par le pulse du laser d'ablation (détecté par la photodiode P1 et transmis à l'oscilloscope comme trigger). Le signal mesuré se compose du signal du faisceau laser transmis et du signal d'émission du plasma. Afin d'isoler le signal laser transmis, le signal d'émission du plasma est mesuré séparément (i.e. en envoyant seulement le laser d'ablation pour créer le plasma, mais sans envoyer le faisceau de la diode laser), et la soustraction est faite ensuite.

L'intensité transmise dans le plan horizontal médian de la plume a été mesurée à différentes distances de la cible (entre 0,5 et 8,5 mm) afin de déduire la variation relative de la concentration et la vitesse des atomes neutres d'aluminium dans leur état fondamental. La variation de la distance par rapport à la cible est réalisée par deux

systèmes micrométriques qui traduisent le miroir M3 (avec le diaphragme D1) et la photodiode P2 (avec le diaphragme D2) suivant l'axe Z.

Une étude spectrale a été également réalisée en variant la longueur d'onde de la diode laser dans le domaine 394,393 – 394,407 nm afin d'obtenir le profil spectral d'absorption de la raie d'Al I considérée, ce qui permet d'avoir une estimation de la température par l'étude de l'élargissement Doppler.

Chapitre IV

Etude du plasma produit par l'ablation d'échantillons modèles - Al et Cu

Le processus d'ablation laser en régime nanoseconde implique un tableau complexe d'interactions : entre le faisceau laser et le matériau de la cible [Peterlongo et al. 1994], entre le laser et le plasma [Jordan and Lunney 1998, Chang and Warner 1996] et entre les particules éjectées [Amoruso et al. 2006a, Amoruso et al. 2006b]. Cette complexité invoque le développement de diverses méthodes d'investigation pour décrire la dynamique du nuage de particules éjectées [Hermann et al. 1998, Amoruso et al. 1996, Amoruso et al. 2005].

Étant donné la diversité des processus d'interaction, il est recommandé d'entreprendre une étude graduelle, à partir des matériaux de structure simple (mono-élément) vers des matériaux de complexité croissante. Nous sommes ainsi passés au cours de cette thèse de l'ablation de cibles métalliques (Al et Cu) à celle d'échantillons de composition plus compliquée, comme les céramiques, les chalcogénures ou les matériaux ferromagnétiques. Les résultats obtenus dans un premier temps par les investigations des plasmas produits sur Al et Cu nous ont permis d'avoir des points de repère dans l'étude de la dynamique des plasmas transitoires créés sur des matériaux complexes.

Dans ce chapitre seront présentés les résultats sur l'évolution des plasmas transitoires créés par ablation laser à haute fluence d'Al et de Cu, obtenus grâce à une analyse combinée entre spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps et dans l'espace, imagerie par caméra ICCD rapide, ou spectroscopie d'absorption par diode laser. Quelques investigations sur les effets produits par l'ablation sur la phase solide seront également présentées en fin de chapitre.

IV.1 Imagerie par caméra ICCD rapide et spectroscopie d'émission résolue spatialement et temporellement appliquées à l'étude d'un plasma d'Al

Les études présentées dans cette section ont été réalisées au Laboratoire PhLAM, en utilisant le dispositif expérimental décrit dans le Chapitre III (Figure III.2). La seconde harmonique du laser Nd:YAG (532 nm) a été focalisée à incidence normale sur la surface des échantillons placés sous vide. Différents régimes d'intensité ont été explorés, avec des énergies typiques de 50 mJ/impulsion, ce qui équivaut à une fluence d'environ 100 J/cm^2 pour un diamètre de faisceau de l'ordre de 250 μm .

L'étude comprend la détermination de l'évolution du plasma lors de son expansion en son ensemble (imagerie rapide par camera ICCD) autant que l'indentification des raies émises et de la cinétique des espèces associées. L'approche de cette étude est structurée graduellement en passant de l'échelle macroscopique (la détermination de l'image bidimensionnelle de la plume, en coordonnées z – direction de l'expansion et x – perpendiculaire à cette direction, des vitesses d'expansion axiale – z , et radiale – x), à l'échelle microscopique (indentification des espèces du plasma et des paramètres associés: distributions temporelles et spatiales des intensités des raies, vitesses d'expansion, température du plasma).

IV.1.1 Evolution globale du plasma : imagerie rapide dans le domaine UV – visible

Grâce à la technique d'imagerie par camera ICCD rapide, l'image bidimensionnelle du plasma peut être obtenue à différents moments par rapport à l'impulsion laser, grâce à la lumière émise par les particules excitées qui le compose. La Figure IV.1 présente une telle séquence d'images, enregistrée lors de l'ablation laser d'une cible d'Al [Ursu et al. 2009a].

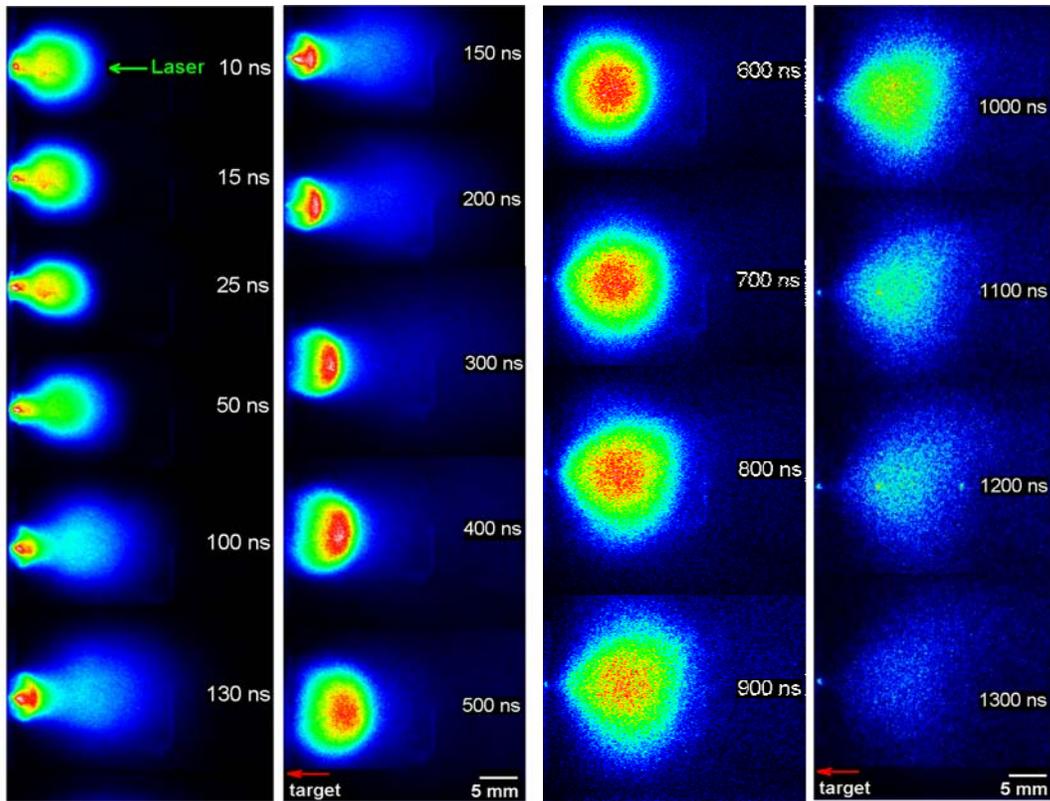


Figure IV.1 Evolution temporelle de l'émission d'un plasma transitoire produit par ablation laser (50 mJ/pulse) d'une cible d'Al, enregistrée par la caméra ICCD avec un temps d'exposition de 20 ns.

La première caractéristique révélée par ces images est la présence d'un processus de fractionnement de la plume en deux structures. Ce processus de fractionnement a déjà été observé dans d'autres travaux expérimentaux sur des échantillons de Cu [Gurlui et al. 2006a,b], Al [Gurlui et al. 2008] ou graphite [Harilal et al. 1997b, Bulgakova et al. 2000] et a été retrouvé numériquement dans le cadre d'un modèle hydrodynamique dans un espace fractal [Gurlui et al. 2008]. Les structures observées présentent des dynamiques distinctes avec des vitesses de l'ordre 10^4 m/s pour la première et de 10^3 m/s pour la deuxième. Une deuxième caractéristique est le fait que le plasma est « allongé » vers l'avant (dans la direction normale à la surface de la cible), ce qui suggère des vitesses axiales et radiales différentes. Afin d'avoir une vue plus précises sur ces vitesses « globales », nous avons effectuée une étude cinétique sur la direction axiale (en considérant le centre de masse et le front de chaque structure) et sur la direction radiale.

Le « centre de masse » d'une structure a été considéré comme étant le centre de la région la plus intense en émission (Figure IV.2a). Par exemple, pour déterminer les centres de masse des structures (CM 1 et CM 2) nous avons représenté par le logiciel WinSpec/32 de la caméra le profil axial de la plume sur la direction d'expansion (Figure IV.2a). Le front de la plume est également indiqué sur la Figure IV.2a, comme étant le point d'intersection du profil d'émission avec l'intensité zéro (la caméra présente un léger offset négatif). En représentant les positions de ces points en fonction du temps, on arrive à déterminer les vitesses d'expansion (Figure IV.3). En ce qui concerne la détermination des vitesses radiales, les profils sur une direction orthogonale à l'axe d'expansion et passant par le CM ont été tracés pour les deux structures (Figure IV.2b) ; en représentant la largeur à mi-hauteur de ces profils en fonction du temps on trouve les vitesses radiales affichées dans la Figure IV.3.

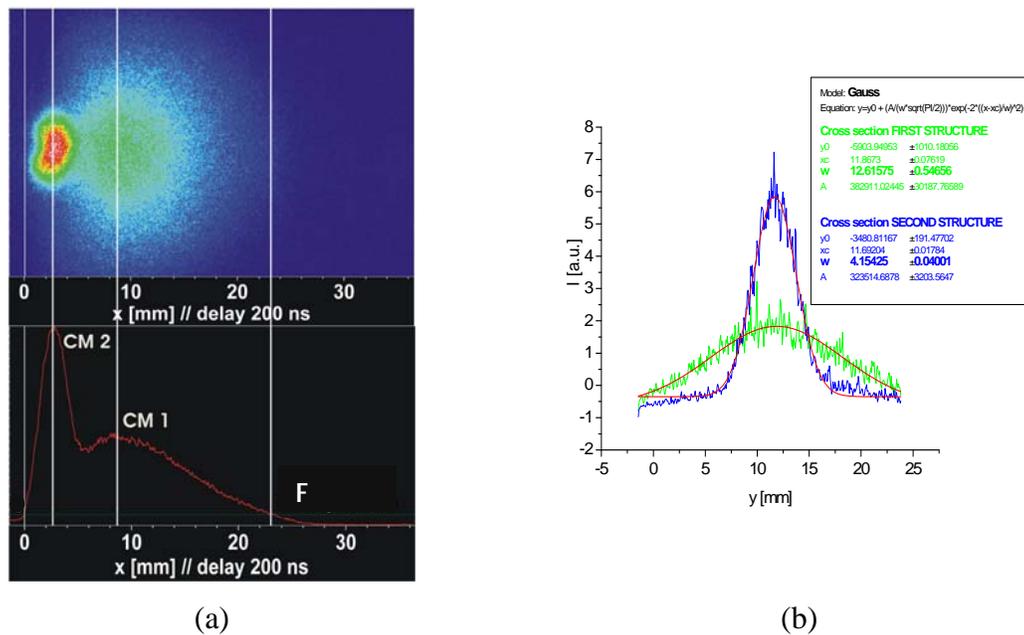


Figure IV.2 a) Visualisation des régions les plus intenses de la plume : représentation du profil axial et détermination des centres de masse et des fronts des deux structures ; b) Profils radiaux.

Quelques commentaires s'imposent par rapport aux valeurs des vitesses trouvées. Dans une précédente étude [Angleraud et al. 1999] ont utilisé l'imagerie ICCD afin d'investiguer la dynamique des plasmas générés par ablation laser excimer (248 nm) de

divers matériaux (nitrure de bore BN, graphite C, alumine Al_2O_3 , molybdène Mo et oxyde supraconducteur YBCO) dans la gamme de fluence 7-200 J/cm^2 . Contrairement à notre travail, ces auteurs ont obtenu une seule structure du plasma, dans un régime d'expansion libre à basse pression et en trois étapes distinctes d'évolution lorsqu'un gaz ambiant de N_2 (> 10 Pa) est utilisé. En outre, en calculant les vitesses du front, du centre de masse et les vitesses radiales des ces deux structures, une expansion initiale 1D suivie par une expansion 3D est observée à faible fluence, tandis qu'une expansion directement 3D intervient pour des fluences élevées (Figure 5 de [Angleraud et al. 1999]). Dans la présente étude un calcul analogue nous donne seulement l'expansion 3D, pour les deux structures observées (bien que les domaines de fluence utilisés soient à peu près les mêmes).

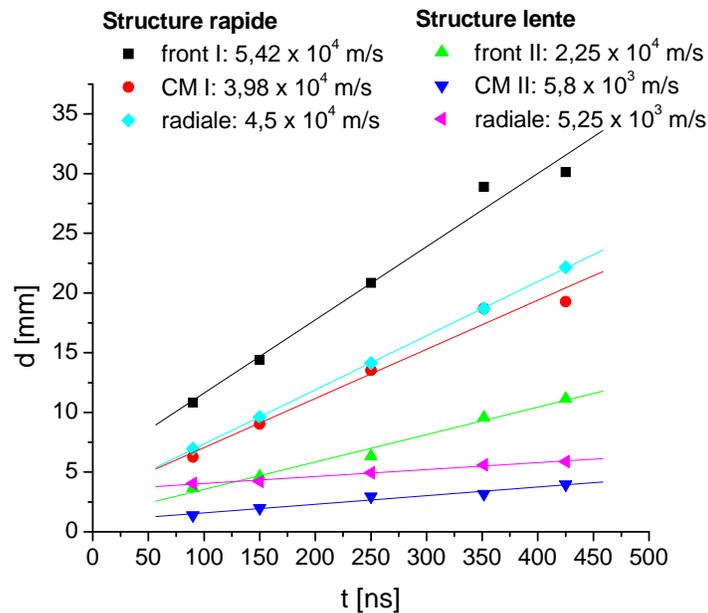


Figure IV.3 Détermination des vitesses d'expansion pour les deux structures.

Ces différences nous ont incités à poursuivre notre étude par des investigations plus fines sur les contributions individuelles des espèces présentes dans le plasma.

IV.1.2 Spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement

Bien que les mesures de l'émission globale (imagerie ICCD) puissent donner un aperçu préliminaire utile sur la dynamique du plasma dans son ensemble, elles ne peuvent pas offrir des informations sur les contributions individuelles de chaque espèce présente dans la plume. Afin de séparer ces contributions, nous avons effectué une étude spectroscopique résolue spatialement et temporellement en utilisant la technique de spectroscopie d'émission présentée dans le Chapitre III. Les spectres ont été enregistrés dans un premier temps à l'aide du monochromateur Jobin-Yvon et du photomultiplicateur (première version du montage expérimental), et ont été repris ensuite en utilisant le monochromateur Acton et la caméra ICCD afin d'avoir une meilleure résolution spectrale. La Figure IV.4 donne un aperçu du domaine de longueur d'onde 300–480 nm, enregistré avec une énergie laser de 40 mJ/impulsion dans le voisinage immédiat de la cible (distance cible – fente : 1 mm), enregistré avec la deuxième version du montage expérimental. L'attribution des raies spectrales observées est donnée dans la figure ; un zoom sur la raie à 394,4 nm est également présenté – on constate l'absence du phénomène d'auto-absorption, ce qui est un argument en faveur d'un plasma optiquement fin.

L'analyse par spectroscopie d'émission de raies émises peut offrir des renseignements sur les distributions spatiales et temporelles des espèces qui le constituent. Parmi les transitions identifiées, sept raies spectrales (appartenant aux espèces Al I, Al II et Al III) ont été choisies pour une analyse plus détaillée. Leurs paramètres spectroscopiques sont présentés dans le Tableau IV.1. A l'aide d'un photomultiplicateur, l'enregistrement des traces temporelles des raies est réalisé. Dans la Figure IV.5 sont présentés les profils de temps de vol (TOF) des espèces ioniques et neutres enregistrés à 3 mm de la surface de la cible. On observe ainsi qu'après l'impulsion laser les premières raies détectées en émission sont celles appartenant aux espèces ioniques. Celles-ci sont secondées par les raies des neutres. Les raies spectrales appartenant aux différentes espèces atomiques sont émises en fonction de leurs degrés

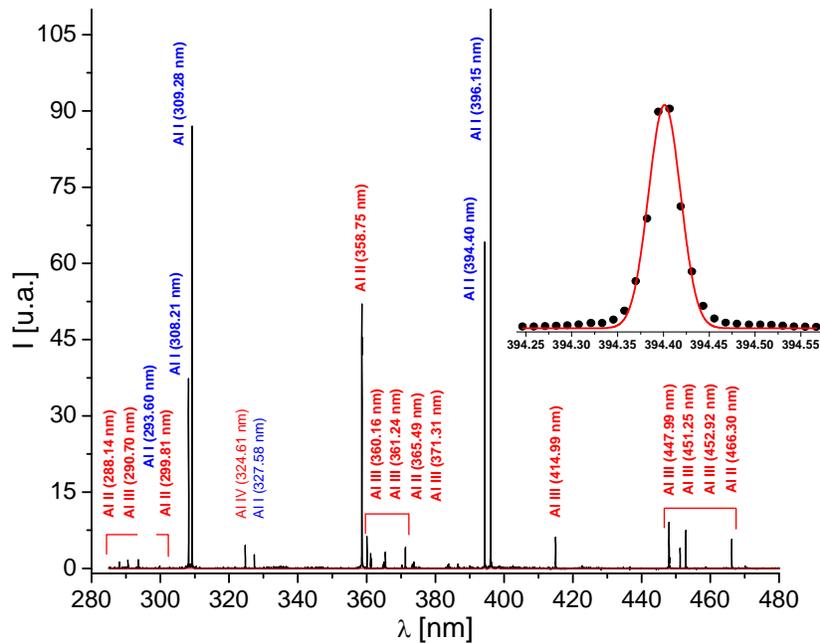


Figure IV.4 Spectre d'émission pour une tranche de plasma de 1 mm de largeur (à 1 mm de la cible). L'énergie de l'impulsion laser est de 40 mJ, le temps d'intégration de la caméra est de 2 μ s. En insert : zoom sur la raie à 394,40 nm.

d'ionisation. Cela nous suggère le moment quand les espèces sont formées dans le plasma et nous donne un aperçu sur la dynamique des interactions.

Table IV.1 Paramètres spectroscopiques des raies d'aluminium

λ (nm)	E_i (eV)	E_k (eV)	A_{ki} (s^{-1})	$g_i - g_k$	Transitions
309,28 (Al)	0,014	4,021	$1,2 \times 10^7$	4-4	$3s^23p-3s^23d$
394,40 (Al)	0,0	3,14	$4,93 \times 10^7$	2-2	$3s^23p-3s^24s$
396,15 (Al)	0,014	3,14	$9,8 \times 10^7$	4-2	$3s^23p-3s^24s$
358,75 (Al^+)	11,85	15,30	-	3-5	$3s3d-3s4f$
414,99 (Al^{++})	20,55	23,54	$2,19 \times 10^8$	6-8	$2p^64d-2p^65f$
447,99 (Al^{++})	20,78	23,55	-	8-10	$2p^64f-2p^65g$
452,92 (Al^{++})	17,82	20,55	$2,54 \times 10^8$	4-6	$2p^64p-2p^64d$

En même temps, on peut facilement observer que les profils TOF sont structurés en deux groupes principaux : un group « rapide », représenté par les raies des ions, et un

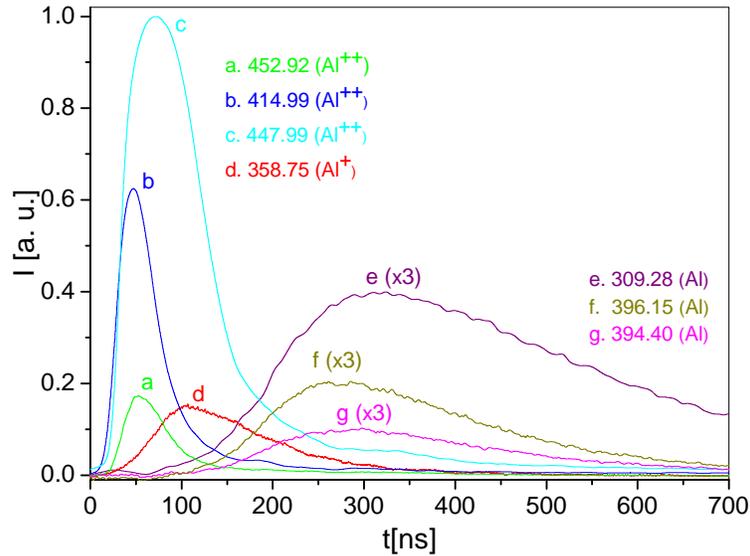


Figure IV.5 Profils TOF d'émission pour sept raies spectrales, enregistrés à 3 mm de la surface de la cible (les intensités des neutres ont été multipliées par 3 pour plus de visibilité).

groupe plus lent dû principalement à la contribution des neutres. Ce comportement doit être lié à l'évolution temporelle de la plume enregistrée par imagerie optique (Figure IV.1) et l'analyse des vitesses de ces groupes nous a confirmé que la première structure observée par imagerie optique consiste principalement en espèces ionisées tandis que la deuxième en atomes neutres.

Une image plus détaillée (et quantitative) de la dynamique des différentes espèces peut être obtenue par l'enregistrement des profils temporels à différentes distances de la cible. En représentant les valeurs de temps correspondantes au maximum de signal pour une certaine raie spectrale en fonction de la distance pour laquelle elle a été enregistrée, on peut trouver la vitesse axiale moyenne d'expansion (en supposant que l'intensité optique d'émission est représentative de l'abondance de l'espèce, ce qui semble être confirmé par la dépendance linéaire obtenue).

La Figure IV.6 présente la détermination des vitesses axiales de trois espèces ayant des degrés d'ionisation différents. On constate que les vitesses des espèces ionisées augmentent avec le degré d'ionisation et sont supérieures aux vitesses des espèces neutres excitées. Cela nous suggère un possible mécanisme électrostatique pour la génération des particules ionisées, et d'un autre type de mécanisme (thermique, caractéristique de l'ablation laser en régime nanoseconde) pour l'éjection des particules neutres.

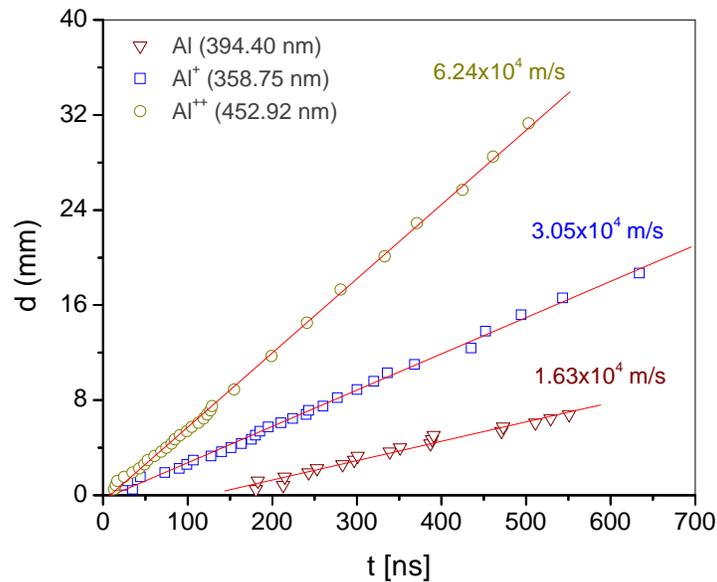


Figure IV.6 Vitesses de différentes espèces obtenues par la représentation de la distance pour laquelle la raie a été enregistrée en fonction de l'instant correspondant au maximum du signal.

En effet, on peut imaginer que les deux structures mises en évidence par imagerie optique sont le résultat d'un rapport des contributions entre ces deux mécanismes distincts: les ions seraient éjectés à une échelle de temps courte grâce à un processus Coulombien dans un champ électrique formé à la suite du détachement électronique induit par l'absorption du rayonnement laser (ionisation multiphotonique, vue l'énergie du photon incident de seulement 2.3 eV pour une longueur d'onde de 532 nm) alors que les neutres viendrait d'un processus thermique par explosion de phase [Peterlongo et al. 1994], qui a lieu ultérieurement parce que cette transition de phase nécessite plus de temps pour s'établir [Yoo et al. 2000].

Afin d'avoir un aperçu supplémentaire sur l'énergétique de ces processus, nous avons entrepris une étude sur la température d'excitation de constituants du plasma.

IV.1.3 Température d'excitation du plasma

La température d'excitation a été déterminée par la méthode bien connue des intensités relatives. La condition nécessaire pour appliquer cette méthode est l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, ETL (voir le paragraphe II.3.2.1).

Nous avons appliqué cette méthode à la deuxième structure de la plume (constituée essentiellement par neutres). Quand on considère deux transitions à partir du même niveau énergétique supérieur, on peut éliminer la température dans le rapport de leurs intensités (voir également le paragraphe II.3.3) :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1}{A_2} \frac{g_1}{g_2} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (\text{IV.1})$$

Pour vérifier la validité du model, nous avons calculé le rapport d'intensité des raies 394,40 et 396,15 nm, qui ont le même niveau énergétique supérieur (voir Tableau IV.1). Ce rapport a été calculé pour 13 distances différentes par rapport à la cible (entre 0.8 et 4 mm, voir Tableau IV.2). Ensuite nous avons déterminé expérimentalement (pour chaque valeur de z) la valeur du produit $[g_k A_{ki}]$ de la transition à 396.15 nm. Les résultats se trouvent dans l'intervalle $[1.84 \div 2.15] \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, avec une valeur moyenne de $2.03 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ce qui est en très bon accord avec la valeur « théorique » de $1,96 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ calculée à partir des paramètres donnés dans la littérature (Tableau IV.1). Cela démontre la validité du model (plasma à l'ETL et optiquement fin). Avec cette validation, nous avons calculé dans un deuxième temps les évolutions spatiales et temporelles de la température d'excitation à partir du rapport d'intensité des raies à 309,27 et 396,15 nm.

Tableau IV.2 Les rapport d'intensité entre les raies 394.40 et 396.15 nm et le produit $[g_2A_{21}]$ dérivé pour différentes distances par rapport à la cible.

Nr crt	z(mm)	$\frac{I_{396.15}}{I_{394.4}}$	$[g_2A_{21}]_{\lambda=396.15nm}$	$\langle [g_2A_{21}]_{\lambda=396.15nm} \rangle$
1	0.85	2.04363	$2.02396 \cdot 10^8 s^{-1}$	
2	1	2.04268	$2.02302 \cdot 10^8 s^{-1}$	
3	1.2	1.92742	$1.90887 \cdot 10^8 s^{-1}$	
4	1.55	2.16763	$2.14677 \cdot 10^8 s^{-1}$	
5	1.9	2.13439	$2.11385 \cdot 10^8 s^{-1}$	
6	2	2.14771	$2.12704 \cdot 10^8 s^{-1}$	
7	2.1	2.14615	$2.1255 \cdot 10^8 s^{-1}$	$2.03 \cdot 10^8 s^{-1}$
8	2.25	2.13239	$2.11186 \cdot 10^8 s^{-1}$	
9	2.6	2.15953	$2.13875 \cdot 10^8 s^{-1}$	
10	2.95	1.99506	$1.97586 \cdot 10^8 s^{-1}$	
11	3.3	2.05914	$2.03932 \cdot 10^8 s^{-1}$	
12	3.65	1.89677	$1.87852 \cdot 10^8 s^{-1}$	
13	4	1.85892	$1.84103 \cdot 10^8 s^{-1}$	

Pour une distance donnée, le rapport des intensités a été calculé point par point à partir des profils temporels avec une résolution de 1 ns dans le domaine 10 – 800 ns. La Figure IV.7 présente les profils temporels de la température des neutres à différentes distances de la cible. Ainsi, pour une distance de 0.5 mm on observe un maximum de température d'environ 0.7 eV pour un temps après l'impulsion laser de 200 ns, suivi par une région où la température décroît. Ce type d'évolution a été déjà observé dans la littérature pour les plasmas produits par ablation sur de matériaux comme le carbone [Harilal et al. 1997a] ou l'étain [Harilal et al. 2005] et peut être relié au mécanisme thermique associé avec l'éjection de la structure correspondante.

A partir des maxima enregistrés dans les profils temporels de température à différentes distances, nous avons tracé un profil de variation spatiale dans la Figure IV.8 (à noter que pour des distances supérieures à 4 mm ce maximum est moins marqué, la température étant quasiment constante dans le temps, autour de 0.3 eV, ce qui est également en accord avec la littérature [Harilal et al. 2005]). L'évolution spatiale du maximum de la température est à relier à la conversion de l'énergie thermique en énergie

cinétique pendant l'expansion du plasma, comme cela a été mis en évidence par des travaux antérieurs [Harilal et al. 1997a, Hafez et al. 2003] avec des résultats similaires (bien que des valeurs intégrées temporellement aient été considérées dans ces études). Dans un article plus récent [Harilal et al. 2005], une augmentation de la température a même été observée à longue distance, mais les auteurs ont attribué ceci à des déviations par rapport à l'ETL.

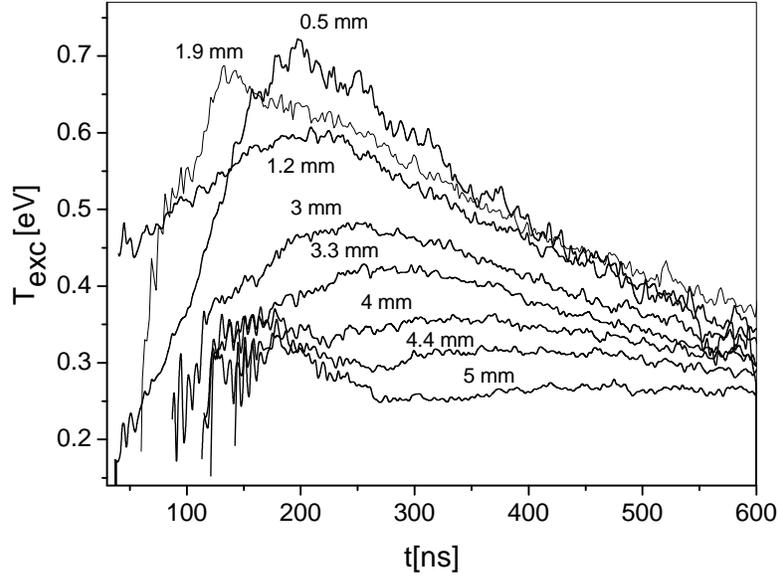


Figure IV.7 Evolutions temporelles de la température d'excitation à différentes distances par rapport à la surface de la cible.

Au delà de ces résultats pour les neutres excités, il existe également un grand intérêt (du point de vue du plasma) dans le calcul de la température pour les ions qui se retrouvent majoritairement dans la première structure. Pour cette structure une estimation de la température peut être obtenue à partir du modèle analytique de Phypps et Dreyfus [1993b] :

$$T_e = 2,98 \times 10^4 \frac{m_{ion}^{1/8} Z^{3/4}}{(Z+1)^{5/8}} (I_{imp} \lambda_1 \tau_{imp}^{1/2})^{1/2} (K) \quad (IV.2)$$

où m_{ion} est en u.a.m., λ_l est la longueur d'onde du rayonnement laser en cm, τ_{imp} la durée de l'impulsion laser en s, et I_{imp} l'intensité du laser (en W/cm^2), et Z est la charge effective moyenne. Avec $I_{imp} \sim 9 \text{ GW}/\text{cm}^2$ et $Z \sim 1$, on obtient $T_e \sim 11,5 \text{ eV}$.

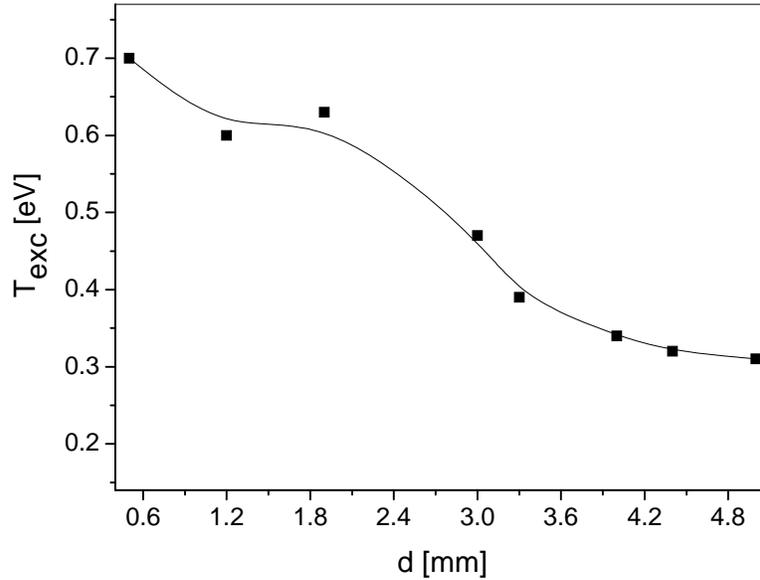


Figure IV.8 Profil spatial de la température maximum d'excitation.

De plus, en utilisant le model développé par [Bykovskii et al. 1974] et extrapolé par Franghiadakis et al. [1999], l'énergie cinétique des ions de charge Z peut être exprimée par :

$$E(Z) \approx 30ZkT_e \quad (\text{IV.3})$$

Avec les vitesses dérivées pour les ions Al^{++} , on obtient des énergies cinétiques dans le domaine 550-820 eV qui, en relation avec l'équation (IV.3), mènent à des températures électroniques de 9 à 14 eV. Il faut noter néanmoins que la dépendance linéaire de l'énergie cinétique avec Z n'est pas vérifiée lorsqu'on considère les ions Al^+ . Il semble en effet que v (et non pas v^2) dépend linéairement de Z , ce qui est une indication que

d'autres processus peuvent être impliqués dans la dynamique du plasma (notamment les recombinaisons).

IV.2 Dynamique du plasma créé par ablation laser d'une cible de Cu

Dans le paragraphe suivant sont présentés quelques résultats obtenus par le diagnostic optique du plasma produit par ablation d'une cible de cuivre. Les expériences effectuées dans ce cas n'ont pas été aussi systématiques que dans le cas du plasma d'aluminium. Le but a été juste de clarifier si dans les mêmes conditions expérimentales il y a des différences et/ou des similitudes entre les deux plasmas.

La dynamique du plasma créé à l'impact de l'impulsion laser (532 nm, 10 ns) avec la cible de cuivre situé dans la chambre à vide a été étudiée par des méthodes d'investigation optiques (imagerie rapide et spectroscopie d'émission résolue spatialement et temporellement). Nos études se sont concentrées sur la détermination de la géométrie de la plume et l'identification des espèces formées dans le plasma. Ainsi, les images bidimensionnelles obtenues par imagerie rapide (ICCD) révèlent à nouveau le fractionnement du plasma en deux structures énergétiques (figure IV.9). Cependant, à la différence du plasma d'aluminium (figure IV.1), dans le cas du cuivre ces deux structures sont moins bien séparées.

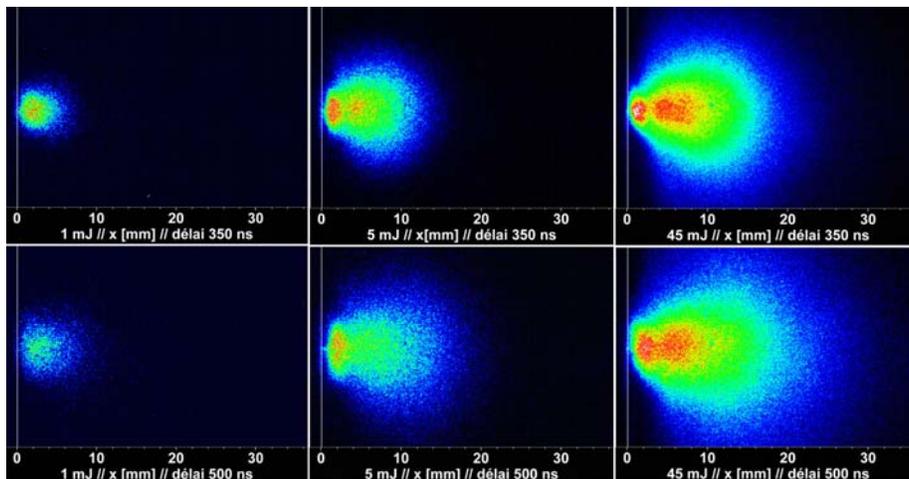


Figure IV.9 Images bidimensionnelles du plasma de cuivre à différentes énergies (1, 5 et 45 mJ/impulsion) pour des délais de 350 et 500 ns.

Les vitesses d'expansion axiales et radiales des deux structures ont été déterminées par la procédure décrite auparavant (voir Figure IV.10). Elles ont les mêmes ordres de grandeur que celles trouvées pour le plasma d'Al, avec une différence au niveau de la deuxième structure (vitesse radiale légèrement supérieure à la vitesse axiale du front de la plume).

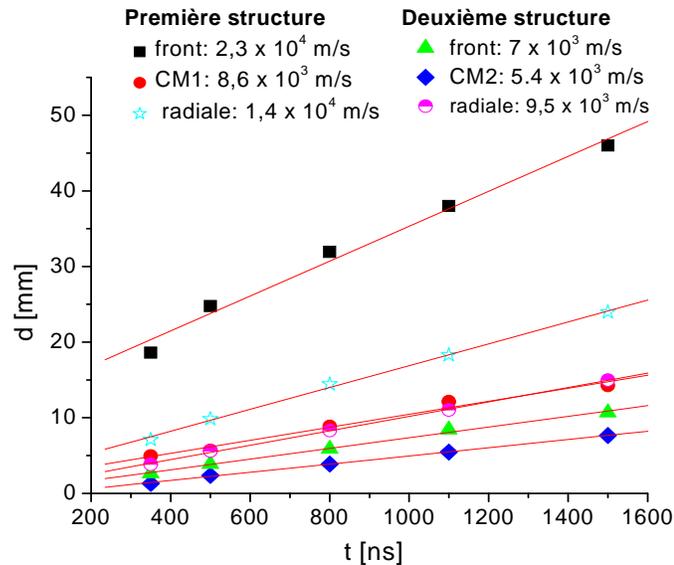


Figure IV.10 Vitesses axiales et radiales des deux structures du plasma de Cu créé par ablation laser à 45 mJ/impulsion.

La Figure IV.9 présente différentes séquences de la plume en expansion en fonction de l'énergie du laser (1, 5 et 45 mJ/impulsion) pour 350 et 500 ns après l'impulsion laser. Pour des énergies en-dessous de 3 mJ/impulsion, la plume est constituée par une seule formation. Au-delà de 3 mJ une deuxième structure, plus rapide, apparaît dans le front de la précédente et le processus de fractionnement commence à être évident. Cette dépendance du fractionnement de la plume sur la fluence laser n'a pas été mise en évidence pour les plasmas d'Al. On peut faire l'hypothèse d'une relation de ces deux régimes de fluence avec les deux mécanismes (thermique et électrostatique) suggérés auparavant comme étant à la base de l'apparition des deux structures.

Outre les expériences d'imagerie, nous avons effectué aussi quelques mesures spectroscopiques en utilisant le monochromateur Acton et la caméra ICCD. Un aperçu du domaine de longueur d'onde 320 – 520 nm est présenté dans la Figure IV.11, avec

l'attribution des raies observées. On voit dans ce cas aussi (pour une énergie laser de 45 mJ/impulsion) l'apparition d'ions simplement et doublement chargés de Cu.

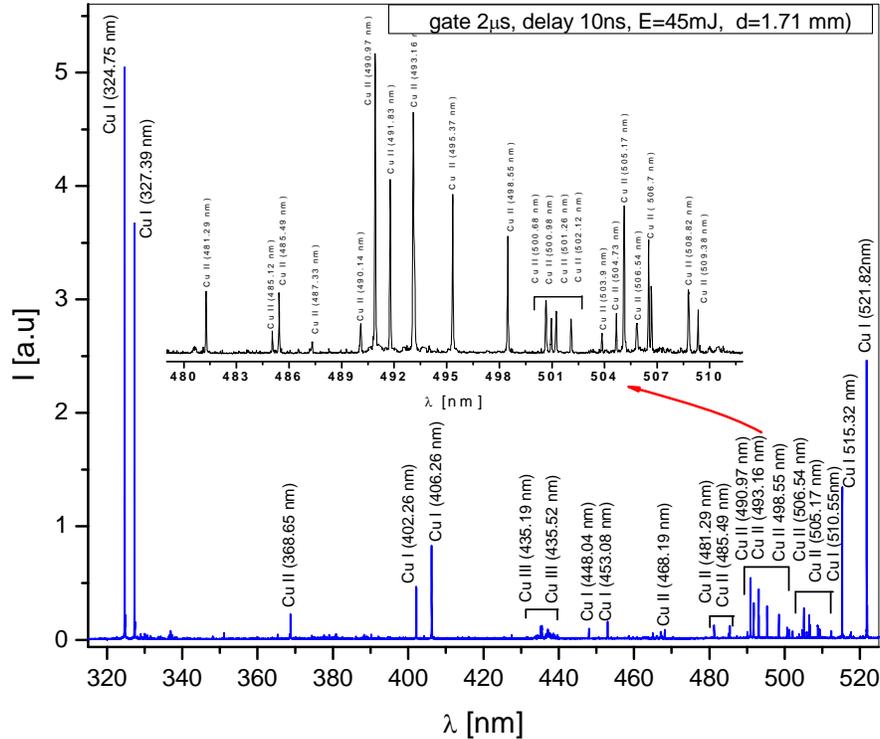


Figure IV.11 Spectre d'émission du plasma de cuivre à 45 mJ/impulsion

A partir des évolutions temporelles des intensités des raies spectrales à différentes distances de la cible, nous avons pu déterminer les vitesses d'expansion de chaque espèce identifiée en émission. Pour les 14 raies analysées, on constate un regroupement des vitesses selon le degré d'ionisation (Figure IV.12). Ainsi les ions Cu^{++} affichent des vitesses de $3,5 \times 10^4$ m/s (7 raies) et $4,9 \times 10^4$ m/s (2 raies), les ions Cu^+ de $2,2 \times 10^4$ m/s (3 raies), et les neutres excités de $6,4 \times 10^3$ m/s (2 raies). Comme dans le cas de l'aluminium, les vitesses des ions sont de l'ordre des vitesses de la première structure (rapide), alors que la vitesse des neutres avoisine les valeurs de la deuxième structure, ce qui nous laisse à nouveau conclure sur les compositions différentes de ces deux structures et sur des mécanismes distincts à leur origine.

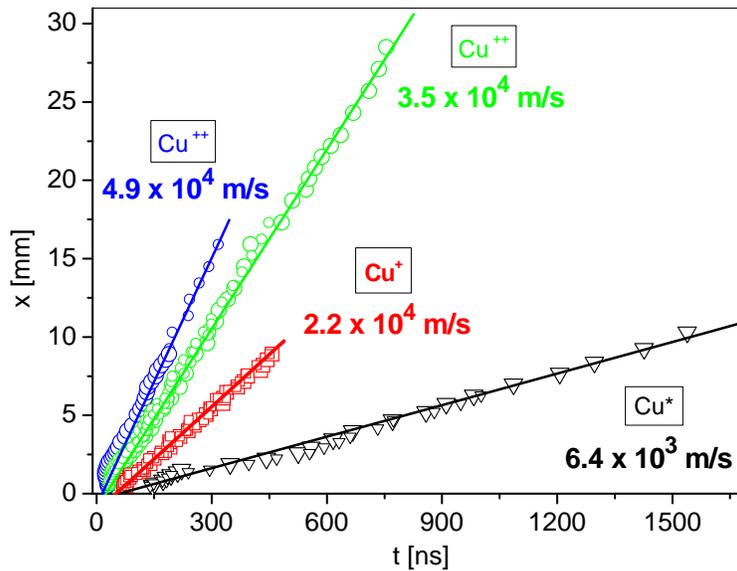


Figure IV.12 Vitesses d'expansion des espèces détectées en émission. Chaque droite regroupe la contribution de plusieurs raies spectrales (voir texte).

Bien que les essais présentés brièvement ici sur les échantillons de cuivre ont été moins systématiques que sur les échantillons d'aluminium, ils nous ont permis de nous reconforter dans l'image générale de l'évolution du plasma. A l'avenir ces études devraient être poursuivies avec un intérêt particulier pour le régime « basse fluence » ($E < 3$ mJ/impulsion) ou une seule structure du plasma a été mise en évidence.

IV.3 Etude du plasma d'aluminium par absorption laser

L'investigation des paramètres du plasma par spectroscopie d'absorption laser (LAS – laser absorption spectroscopy) apporte des renseignements détaillés sur les processus élémentaires du plasma et est devenue un instrument versatile dans son diagnostic [Demtröder 2000, Ropcke et al. 2001, Wang et al. 1996, Niemax et al. 1996, Niemax et al. 2001, Zybin et al. 2005]. La LAS offre l'opportunité de mesurer les paramètres significatifs du plasma comme la densité des atomes d'une certaine espèce et ainsi peut être utile dans le contrôle du processus (e.g. dépôt de couches minces).

Dans ce chapitre nous présentons des résultats sur la dynamique du plasma produit par ablation sur aluminium, obtenus par absorption à l'aide d'une diode laser

bleue accordable et afin d'apporter des informations supplémentaires sur les espèces neutres. La technique d'investigation est décrite dans les Chapitres II et III de la thèse. Ces expériences ont été effectuées à l'Université « Al. I. Cuza » de Iasi, Roumanie.

Le plasma à étudier est produit par l'irradiation à l'incidence de 45° avec un laser excimère XeCl (de longueur d'onde 308 nm, durée de l'impulsion 20 ns, énergie de l'impulsion 45 mJ) d'une cible d'aluminium (pureté 99,9 %) qui est placée dans une chambre à basse pression (10^{-6} Torr). L'arrangement expérimental est présenté en détail dans le Chapitre III.

IV.3.1 Profils d'absorption spatio-temporels et spectraux

L'étude est concentrée sur la détermination du profil d'absorption des atomes neutres d'aluminium détectés par la transition optique Al I $3s^23p - 3s^24s$ à 394,4 nm (la diode utilisée est accordable dans le domaine $394.393 \div 394.407$ nm). Le faisceau laser d'intensité I_0 est envoyé dans le plasma créé par le pulse d'ablation, et à la suite du passage à travers ce milieu absorbant, son intensité décroît jusqu'à I_t . Le signal mesuré par la détecteur sera donc :

$$I_{mesuré} = I_t + I_p \quad (IV.4)$$

où I_p est le signal donné par l'émission du plasma. D'après la loi de Beer – Lambert on aura:

$$I_{mesuré} - I_p = I_0 e^{-k_\lambda L} \quad (IV.5)$$

où k_λ est le coefficient d'absorption caractéristique à une longueur d'onde λ et L est la longueur du chemin d'absorption qui est une fonction dépendante de deux paramètres, temps et espace (en réalité, dans le cas des plasmas transitoires il faut voir le produit $k_\lambda L$ comme une intégrale de $k_\lambda(x)dx$ le long du chemin d'absorption du laser par le plasma, voir Chapitre II). Donc, la procédure se constitue en deux étapes : l'enregistrement du

signal d'émission du plasma sans laser (I_p) et puis l'enregistrement du signal $I_{mesuré}$ à la suite du passage du faisceau de la diode laser dans le plasma.

La Figure IV.13 montre l'échelle de temps dans la formation du plasma, expansion et absorption du rayonnement de la diode laser des espèces neutres. Ainsi, après l'impact de l'impulsion laser excimère (courbe noire) le plasma est formé et son émission est enregistrée (courbe rouge), pour la soustraire du signal total mesuré (courbe verte), afin d'obtenir uniquement le signal transmis dû à la diode laser (courbe rose), et finalement l'absorbance du milieu (courbe bleue).

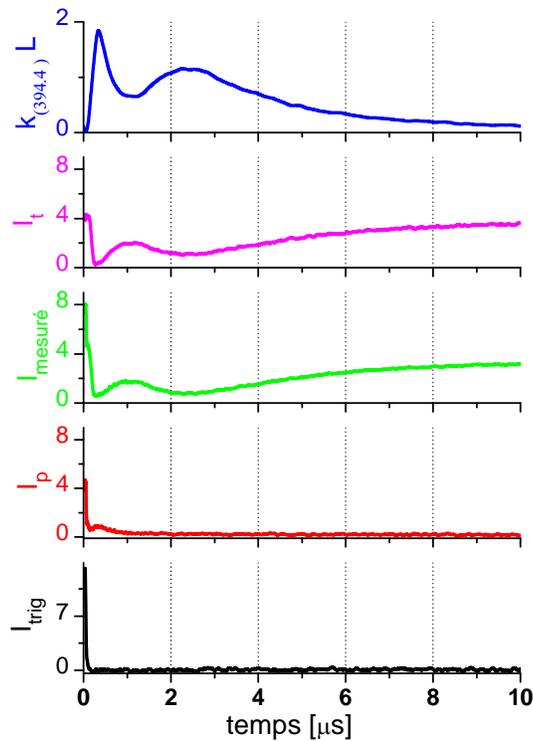


Figure IV.13 Evolution temporelle de différents signaux : de bas en haut, pulse laser, émission du plasma, intensité mesurée par la photodiode rapide, intensité de la diode laser transmise à travers le plasma, et absorbance à 394,40 nm.

L'évolution temporelle de l'absorbance révèle le fait que les atomes neutres d'Al dans leur état fondamental se trouvent aussi bien dans la structure rapide que dans la structure lente. Rappelons que pour les atomes neutres excités, les études en émission ont montré une présence majoritaire dans la deuxième structure, alors que la structure rapide était dominée par la présence des ions. Ces deux observations ne sont pas en

contradiction, car en effet les atomes neutres dans l'état fondamental dans la première structure pourraient provenir de processus de recombinaison (radiative) des ions.

Le coefficient d'absorption k_λ est dépendant de la longueur d'onde. Pour obtenir le profil spectral d'absorption nous avons varié la longueur d'onde d'émission de la diode laser avec un pas de 1 pm dans la gamme 394,393 ÷ 394,407 nm. A partir des évolutions temporelles de l'absorbance (Figure IV.14a), nous avons déterminé l'évolution de k_λ en mesurant les maxima temporels d'absorption des deux structures et en supposant que l'intégrale sur le chemin d'absorption est la même pour chaque longueur d'onde (autrement dit, le chemin d'absorption « équivalent » L est le même). La Figure IV.14b montre les profils spectraux ainsi obtenus à différents délais et à une distance de la cible de 0,5 mm. On observe que les profils spectraux sont bien définis seulement après un temps d'environ 1,5 μ s, c'est-à-dire pour la deuxième structure. Le fait que pour des délais courts après le pulse laser nous n'observons pas un profil « classique » de l'absorption peut être dû à l'absorption de la lumière par d'autres processus (e.g. Bremsstrahlung inverse).

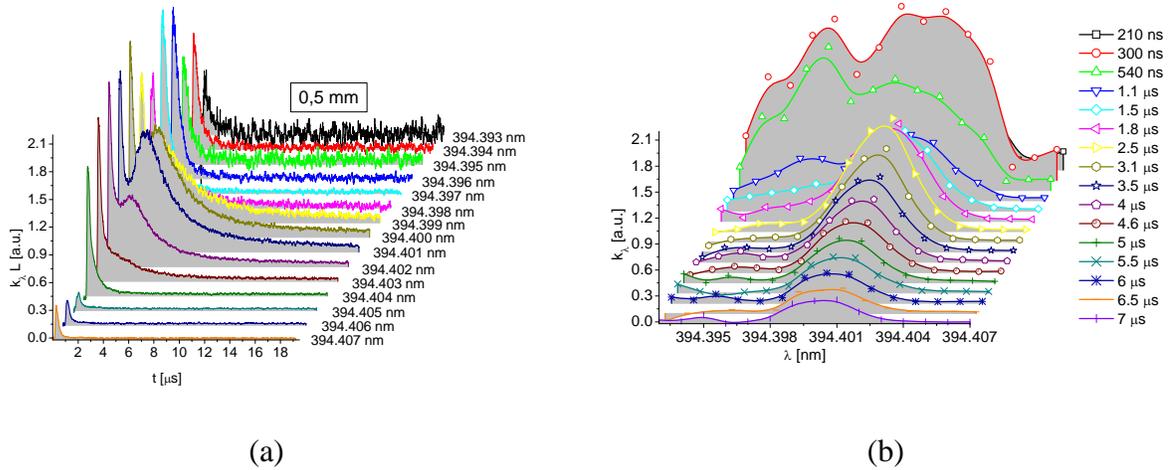


Figure IV.14 (a) Profils temporels de l'absorbance à différentes longueurs d'onde et (b) les profils spectraux de la raie d'absorption dérivés à différents délais, à 0,5 mm de la surface de la cible.

En suivant le même procédé, nous avons fait des mesures à différentes distances de la surface de la cible, entre 0,5 et 8,5 mm. Les profils temporels et spectraux obtenus sont représentés dans la Figure IV.15.

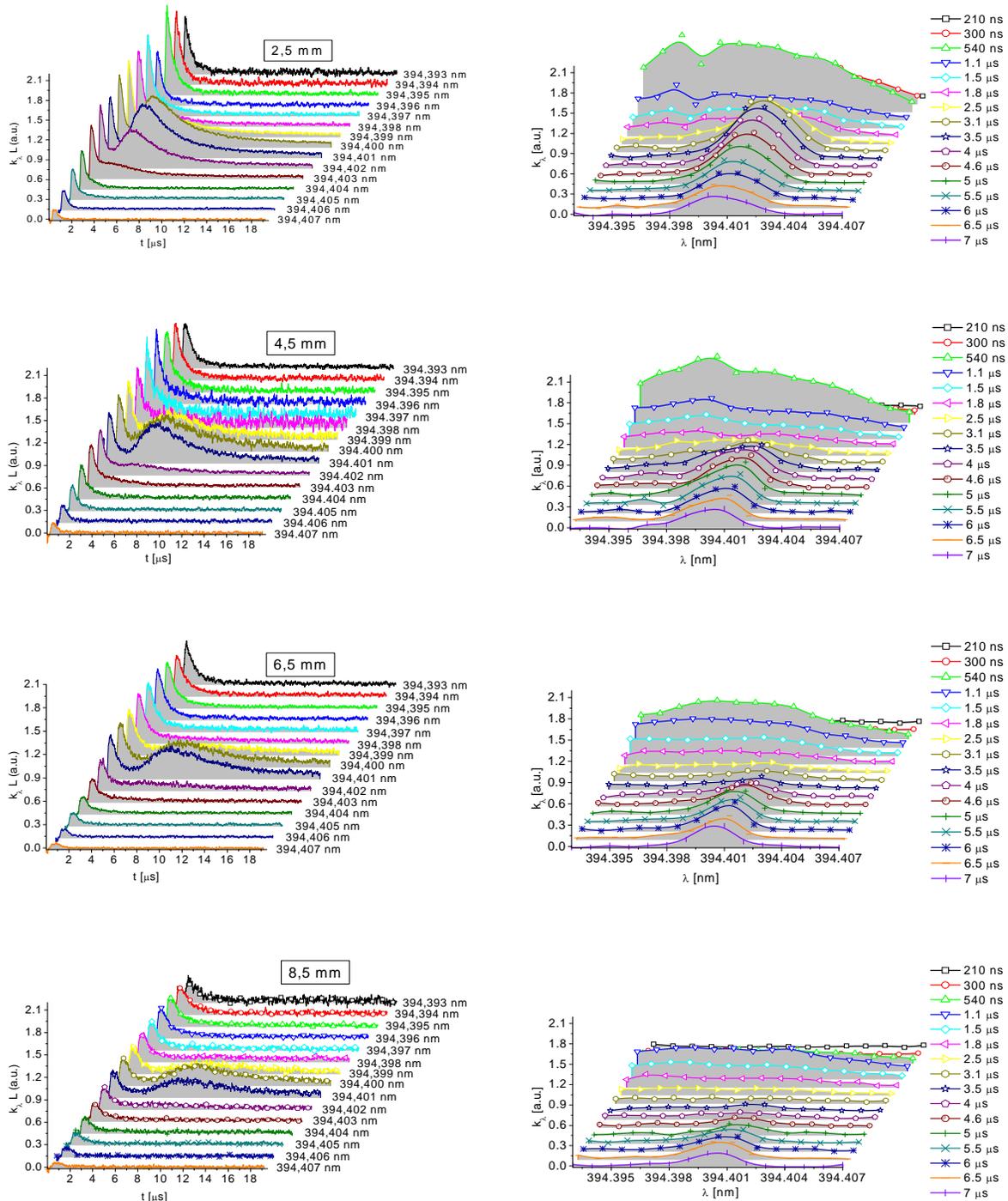


Figure IV.15 (a) Absorbance des atomes neutres d'Al autour de 394,4 nm à 2,5, 4,5, 6,5 et 8,5 mm de la surface de la cible ; b) Profils spectraux dérivés.

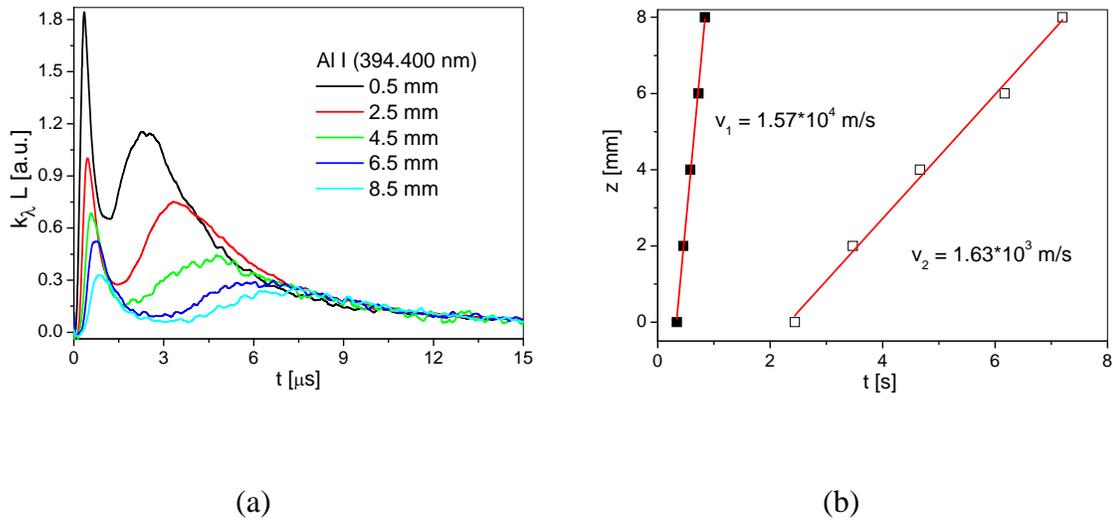


Figure IV.16 (a) Evolution spatio-temporelle de l'absorbance des atomes neutres d'Al dans leur état fondamental ; b) Vitesses d'expansion dérivées.

IV.3.2 Evolution de la densité et de la température

Afin de déterminer l'évolution spatio-temporelle de la densité des atomes d'Al dans leur état fondamental, nous avons considéré les intensités maxima des profils spectraux bien définis, c'est-à-dire pour des temps supérieurs à 2 μs (ce qui correspond à la deuxième structure du plasma). En tenant compte de la relation de proportionnalité qui existe entre le coefficient d'absorption et la densité, les évolutions affichées dans la Figure IV.17 ont été déterminées. Seulement une mesure relative de la densité est possible ici, car nous ne connaissons pas la valeur du chemin d'absorption « équivalent » L , ce qui fait que le coefficient d'absorption (et implicitement la densité) soit exprimé en unités arbitraires. Au voisinage de la cible, on observe une décroissance de la densité avec le temps, alors qu'à des distances z plus élevées le maximum de densité se produit à des délais plus importants (le temps nécessaire au plasma pour se propager).

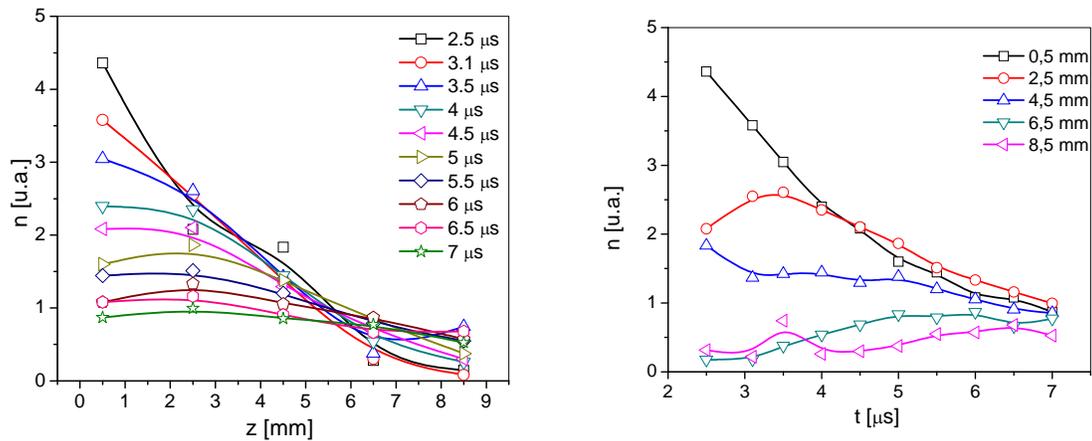


Figure IV.17 Evolutions spatio-temporelles de la densité des atomes neutres d'Al (dans l'état fondamental) présents dans la deuxième structure du plasma.

En mesurant la demi-largeur à mi-hauteur des profils spectraux enregistrés (Figure IV.18a) et en considérant la relation (II.12) on peut avoir une estimation de la température des atomes neutres d'Al. Cette estimation est basée sur l'hypothèse que la contribution largement majoritaire à l'élargissement de la raie est due à l'effet Doppler (car on peut considérer que pour des temps supérieurs à 2 μs la densité et le champ électrique local soit suffisamment faibles pour que les élargissements par collisions et par effet Stark soient négligeables). Avec ces hypothèses, les résultats affichés dans la Figure IV.18b sont obtenus pour une distance de 0,5 mm de la cible. On observe une valeur presque constante de la température autour de 0,3 eV. On peut donc imaginer que même après un délai de quelques microsecondes, la surface de l'échantillon reste suffisamment chaude (plus de 3000 K) pour que des atomes neutres s'évaporent avec des énergies cinétiques importantes. Ceci est un argument supplémentaire pour la nature thermique de la deuxième partie du phénomène d'ablation.

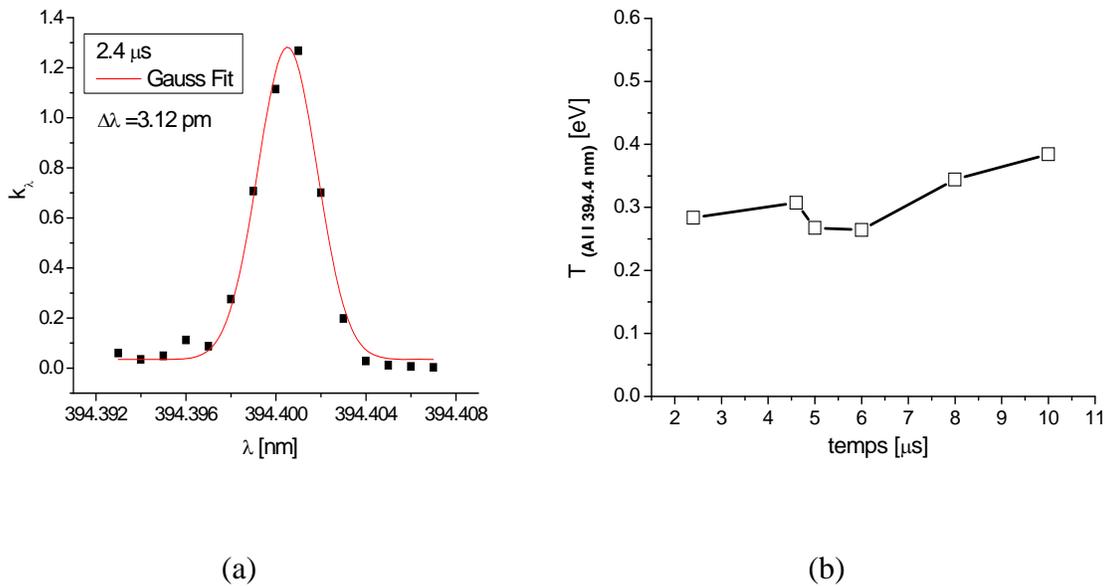


Figure IV.18 (a) Fit gaussien d'un profil d'absorption enregistré à 0,5 mm de la cible et à 2,4 μs de l'impulsion laser. (b) Evolution temporelle de la température des atomes neutres d'Al à 0,5 mm de surface de la cible.

IV.4 Investigation des effets induits sur la phase solide

En profitant de l'accès à un profilomètre mis à disposition par D. Pagnon au Laboratoire LPGP d'Orsay, nous avons effectué une étude systématique des cratères produits sur les cibles d'aluminium par ablation laser à 532 nm. Cette étude s'est déroulée sur deux directions, d'une part l'influence de l'énergie du pulse laser (20, 40, 60 et 80 mJ), et d'autre part l'influence du nombre de pulses successifs (de 50 à 250) appliqués sur le même spot. La Figure IV.19 montre un profil typique de cratère, obtenu par l'application de 50 pulses de 20 mJ.

L'analyse du profil de ce cratère révèle qu'à la suite de processus d'ablation la surface du matériau est fondue, ce qui est reflété par les bords du cratère. On observe une hauteur d'enflure d'environ 30 μm pour une énergie de 20 mJ à 50 tirs laser. Le taux d'échauffement étant très élevé lors de l'irradiation, un processus inverse de refroidissement (résolidification) [Yoo et al. 2000] est présent ultérieurement, ce qui explique la présence de ces bords qui sont comme une signature du processus d'ablation en régime nanoseconde. Ensuite, le profil du cratère n'est pas cylindrique, mais conique, ce qui laisse présager que l'efficacité de l'ablation (la quantité de matière enlevée par tir

laser) va diminuer au fur et à mesure qu'on pénètre plus profondément dans le matériau (i.e. avec le nombre de pulses appliquées). En effet, les particules évaporées depuis une profondeur plus importante auront plus de probabilité de collision avec les parois du cratère et un processus de redépôt va avoir lieu. Ceci est confirmé par la Figure IV.20, qui met en évidence une diminution du taux d'ablation (épaisseur de matériau enlevée par pulse laser) avec l'augmentation du nombre de pulses appliqués au même endroit.

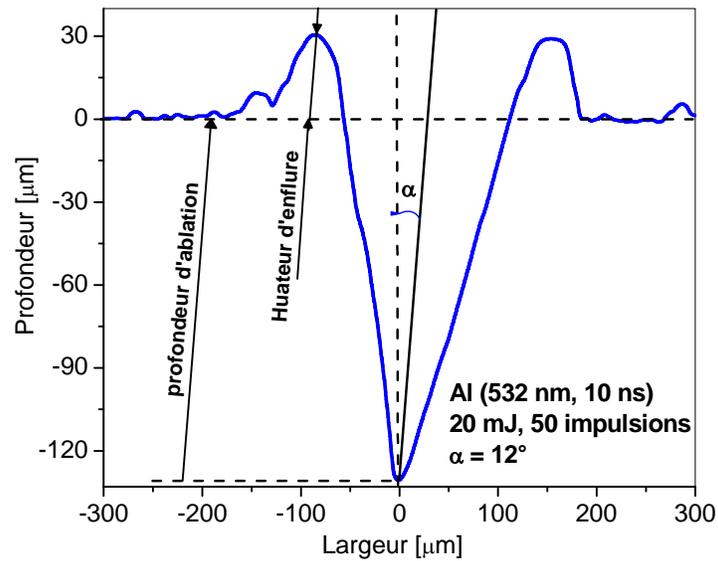


Figure IV.19 Cratère généré par ablation laser à 532 nm d'un échantillon d'aluminium. Paramètres d'ablation : 20 mJ/impulsion, N = 50 impulsions.

La Figure IV.20 montre également une augmentation du taux d'ablation avec l'énergie du pulse laser, avec un processus de saturation aux énergies élevées (>60 mJ). Cet effet peut être compris par un phénomène d'écran qui apparaît à des intensités laser élevées [Ready 1971], [Allmen and Blatter 1995]. En effet, dans ces conditions, un plasma dense est formé au-dessus de la surface de la cible et il peut absorber l'énergie du laser incident. Par exemple, dans les références [Fernandez et al. 1995], [Mao et al. 1996] et [Zeng et al. 2005] l'efficacité de l'ablation est réduite au-delà d'un seuil de 0,1-0,3 GW/cm² pour divers matériaux cible.

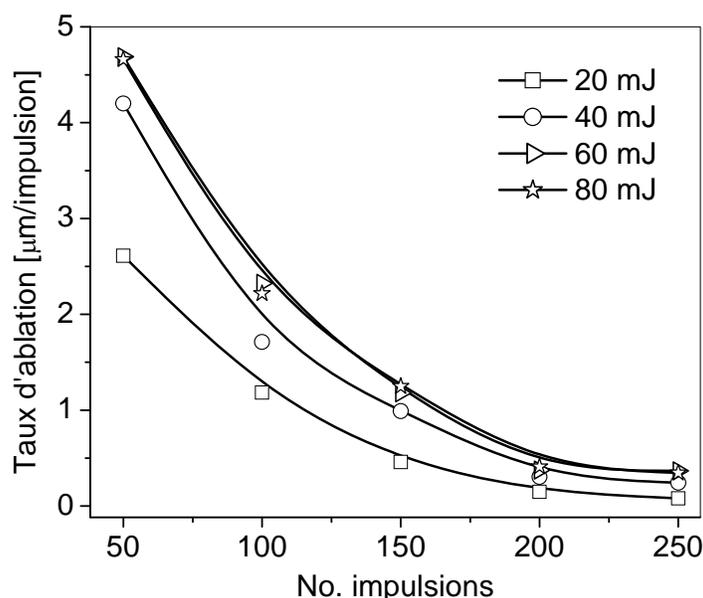


Figure IV.20 Dépendance du taux d'ablation en fonction du nombre de tirs laser pour différentes énergies par impulsion.

En ayant les profils des cratères on peut calculer le volume d'aluminium ablaté par impulsion laser. En sachant que la densité de la cible d'aluminium est de $2,702 \text{ g/cm}^3$ et en approximant le volume ablaté avec le volume du cône, on peut calculer le numéro des atomes extraits par une seule impulsion laser. Ainsi, pour les énergies de l'impulsion laser de 60 mJ et 20 mJ on trouve un taux d'évaporation moyen (pour 50 impulsions laser) de $6 \cdot 10^{15}$ atomes/impulsion (ce qui est équivalent à 2,7 ng/impulsion) et, respectivement, de $2 \cdot 10^{15}$ atomes/impulsion (0,9 ng/impulsion).

IV.5 Conclusions et perspectives

Les plasmas produits par ablation laser de cibles d'Al et de Cu ont été investigués par des méthodes optiques : imagerie rapide et spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement à l'Université Lille 1, et spectroscopie d'absorption par diode laser à l'Université « Al. I. Cuza » de Iasi. Les résultats obtenus par imagerie rapide (ICCD) mettent en évidence la présence de deux structures du plasma, avec des cinétiques et des énergétiques distinctes. Les mesures complémentaires par

spectroscopies d'émission et d'absorption ont permis de confirmer ces observations. Les mesures par spectroscopie d'émission ont permis de conclure sur une présence majoritaire des espèces ionisées dans la première structure (« rapide ») et des espèces neutres dans la deuxième (« lente »). Ces conclusions sont en accord avec l'image généralement acceptée dans la littérature [Vitiello et al. 2005, Amoruso et al. 2004].

La température d'excitation a été déterminée pour le plasma d'aluminium en fonction du temps et de l'espace à l'aide de la méthode des intensités relatives. Pour la première structure du plasma nous avons fait une estimation de la température en utilisant les modèles théoriques développés dans la littérature.

La technique d'absorption laser a été appliquée afin d'investiguer la dynamique du plasma pour les atomes neutres dans leur état fondamental. Les distributions spatiales et temporelles de l'absorption due à ces espèces ont été déterminées. L'évolution relative de la densité a été ainsi retrouvée à partir de ces distributions. La température des neutres a été également estimée à partir de l'élargissement du profil spectral d'absorption dû à l'effet Doppler.

A la suite de ces travaux sur des échantillons simples, nous avons suggéré deux mécanismes différents (un thermique et un électrostatique) comme étant aux origines des deux structures. La variation des vitesses d'expansion en fonction du degré d'ionisation des espèces est un argument pour l'existence du mécanisme électrostatique, alors que l'évolution de la vitesse et de la température des espèces neutres vient appuyer l'existence du mécanisme thermique.

Ces premières études ouvrent la voie à d'autres investigations. Ainsi, dans le cas du Cu, un seuil d'apparition du phénomène de fragmentation a été décelé autour de 3 mJ/impulsion. Des expériences supplémentaires devront être effectuées dans le domaine des « basses » fluences afin de surprendre plus finement cette transition. Egalement, afin d'avoir une caractérisation multi-technique simultanée, les techniques d'absorption laser et de fluorescence induite par laser seront mises en œuvre prochainement à Lille sur un nouveau dispositif expérimental qui est actuellement en phase de construction (et à la définition duquel j'ai pu participer). Ce dispositif devrait coupler toutes ces méthodes optiques avec des méthodes électriques (incluant aussi la spectrométrie de masse à temps de vol) sur une même chambre à vide prévue de 19 entrées.

Chapitre V

Etude de matériaux céramiques utilisés dans les propulseurs spatiaux à effet Hall

Les recherches présentées dans ce chapitre ont été effectuées dans le cadre du Groupement de Recherches « Propulsion par Plasma dans l'Espace » (GDR n° 3161 CNRS/SNECMA/CNES/Université). Un réseau de collaborations a été établi en ce sens, entre le PhLAM (Villeneuve d'Ascq), le CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Orléans), le GREMI (Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés, Orléans & Bourges), et le LPGP (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Orsay). A la suite de ces travaux, des essais sur le moyen national PIVOINE installé au laboratoire ICARE d'Orléans ont été également effectués.

Les propulseurs des satellites en orbite géostationnaire et utilisés pour des missions interplanétaires doivent répondre à des cahiers de charges bien précis, concernant l'impulsion spécifique, la durée de vie, le coût etc. Les propulseurs électriques (qui accélèrent des particules chargées par un champ électrique, magnétique, ou électromagnétique) permettent d'obtenir des vitesses d'éjection de quelques dizaines de km/s, ce qui résulte en une impulsion spécifique bien supérieure à celle obtenue par propulsion chimique. Parmi les différents concepts suggérés dans le domaine de la propulsion électrique, le système à champ électromagnétique croisé (propulseur à effet Hall - HET) semble actuellement être le meilleur candidat pour maintenir la position des satellites géostationnaires.

Dans ces propulseurs, une décharge dans du xénon est créée à l'intérieur d'une chambre annulaire [Gascon et al. 2003, Barral et al. 2003]. Une cathode creuse extérieure fournit les électrons, qui sont confinés par un champ magnétique afin d'augmenter le taux de collision avec les atomes de Xe, et donc le taux d'ionisation de ceux-ci, et une partie des électrons émis est utilisée pour neutraliser le jet propulsif. Les ions sont ensuite accélérés par un champ électrique axial vers l'extérieur de la chambre. La détérioration

des parois de la chambre annulaire du moteur induite à la suite des interactions de surface avec les particules énergétiques du plasma (les ions de Xe) constitue une des principales causes de la limitation de son temps de vie. Plus généralement, les interactions plasma – surface jouent un rôle important dans la dynamique du moteur, à cause de processus complexes comme l'émission électronique secondaire, l'érosion normale et anormale, la modification de la gaine de potentiel etc. [Pagnon et al. 2004a,b, 2007].

Afin d'étudier comment le flux d'énergie modifie les propriétés des matériaux diélectriques utilisés dans les HET, nous avons simulé le dépôt d'énergie dans la surface par irradiation laser, en régimes continu et pulsé. Les effets produits par ces irradiations ont été suivis sur deux directions : d'une part, des investigations sur la phase solide (in-situ : thermographie IR, ou ex-situ : profilométrie, microscopie électronique ou analyse de la composition du cratère créé), et d'autre part, des investigations sur la phase gazeuse (plasma) éjectée suite à l'impact laser (imagerie ICCD de la plume d'ablation, spectroscopie optique d'émission). Les matériaux étudiés sont BNSiO_2 (matériau le plus largement utilisé pour la construction des parois de la chambre annulaire du propulseur), mais également des matériaux de construction alternative comme Al_2O_3 et MgO . Au-delà de l'intérêt applicatif, ces investigations peuvent offrir en général des renseignements précieux pour une vision plus complète du processus d'ablation et sur le comportement de certains matériaux sous haute fluence laser.

V.1 Etude du BNSiO_2 par irradiation laser impulsionnelle

L'irradiation des échantillons de BNSiO_2 (sous la forme de disques de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) a été réalisée dans la chambre à vide du Laboratoire PhLAM (voir Chapitre III) à l'aide d'un laser impulsionnel nanoseconde. Les mesures sur la phase gazeuse éjectée ont été effectuées dans le même laboratoire, alors que les effets sur la phase solide ont été investigués au LPGP d'Orsay (profilométrie) et au CEMHTI d'Orléans (microscopie électronique et spectroscopie de rayons X).

La procédure d'irradiation utilisée consiste à focaliser la seconde harmonique d'un laser nanoseconde (Nd :YAG), de longueur d'onde 532 nm (quelques essais ont été également effectués avec la troisième harmonique à 355 nm, voir plus loin), à différentes

énergies par impulsion (5-320 mJ), en direction normale sur la surface de l'échantillon placé sous vide (pression résiduelle $\sim 10^{-6}$ torr). Le taux de répétition des impulsions laser est de 10 Hz. Plusieurs points de la surface du même échantillon ont été irradiés pendant différents temps d'exposition (différents nombres de pulses à la même énergie).

V.1.1 Effets induits sur la phase solide

La Figure V.1 présente une série de traces d'irradiation à différentes énergies par impulsion et à différents nombres de pulses laser. Une étude systématique a été réalisée sur les modifications induites en fonction des paramètres du laser. Les mesures de profilométrie sur les cratères formés ont permis d'estimer la profondeur d'ablation en fonction de la fluence laser.

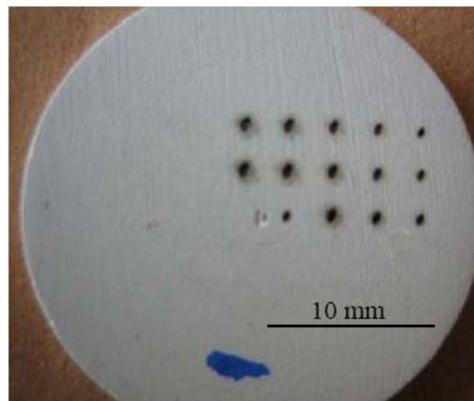


Figure V.1 Traces d'impact laser sur un échantillon de BNSiO₂ pour différentes fluences laser et différents temps d'irradiation.

Les résultats présentés dans la figure V.2 (a - c) montrent une augmentation lente de la profondeur d'ablation en fonction de l'énergie/impulsion [Focsa et al. 2008]. Pour un domaine de fluence laser allant jusqu'à environ 30 J/cm² (5 à 240 mJ/impulsion, avec des diamètres des cratères de 0.6 à 1 mm en diamètre et un taux d'ablation de 1 à 2 μm /impulsion) on trouve une dépendance logarithmique classique de la profondeur en fonction de la fluence F du laser [Georgiou and Koubenakis 2003] :

$$z = z_0 \ln(F / F_{th}) \quad (\text{V.1})$$

où F_{th} est le seuil de fluence laser pour l'ablation et z_0 est le taux d'ablation caractéristique, habituellement liées au coefficient d'absorption optique de l'échantillon.

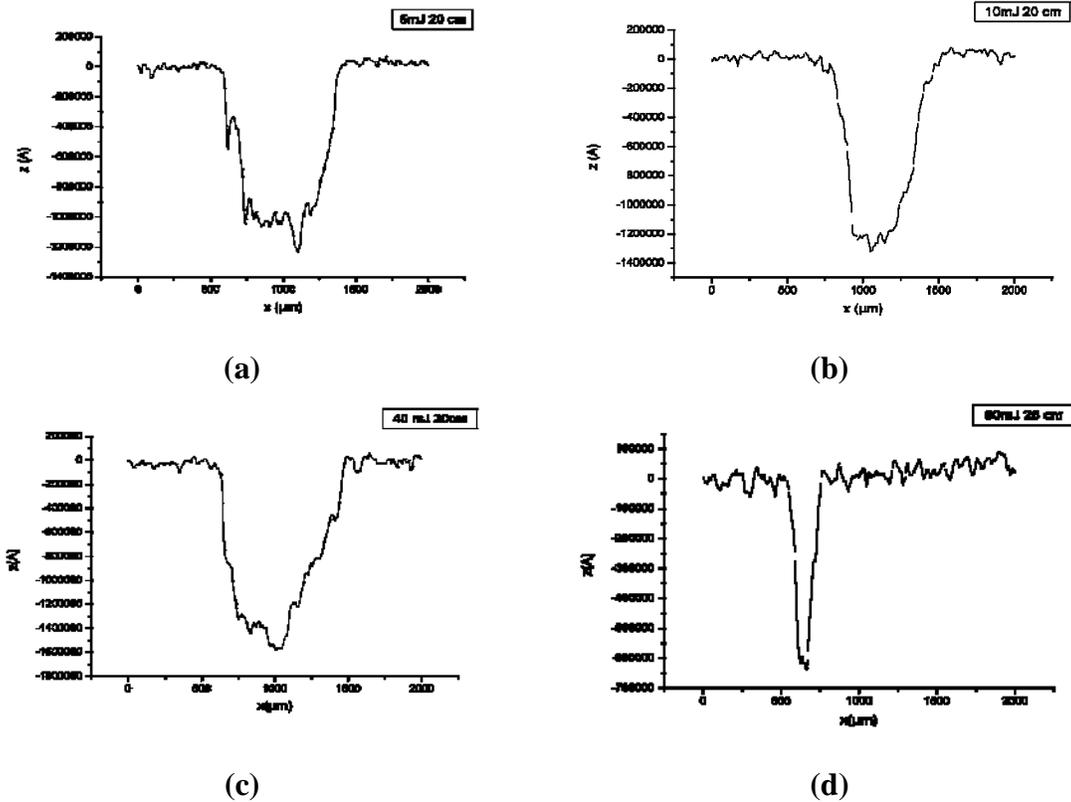


Figure V.2 Mesures par profilométrie des cratères créés par ablation laser sur un échantillon de BNSiO₂. Pour chaque expérience ont été utilisées 100 impulsions laser à 532 nm.

En représentant la profondeur d'ablation en fonction du logarithme de la fluence on trouve le seuil d'ablation à environ 50 mJ/cm² (ce qui correspond à une énergie d'environ 0,2 mJ/pulse pour un cratère de diamètre typique 0,7 mm) et le taux caractéristique d'ablation de 0.32 µm/impulsion. Toutefois, dans une gamme de fluences plus élevées cette loi d'évolution n'est plus respectée. Ceci peut être facilement observés dans la figure V.2d, où nous avons utilisé une focalisation plus forte du faisceau laser sur l'échantillon (~ 0.2 mm diamètre du cratère) en modifiant la distance entre la cible et la lentille de 20 cm à 25 cm (la lentille de focalisation ayant une distance focale de 25 cm). On peut donc spéculer sur la transition vers un nouveau régime d'ablation, où l'énergie

serait transférée vers des processus différents (possiblement vers des ionisations multiples) plutôt que d'être utilisée exclusivement pour la désorption thermique.

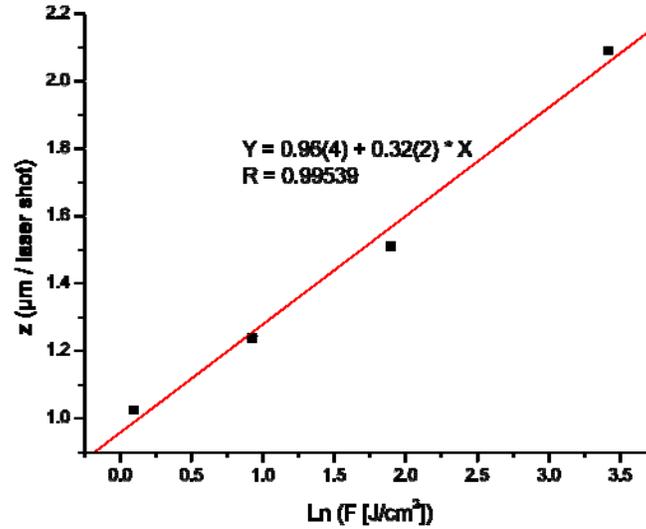


Figure V.3 Évolution du taux d'ablation avec la fluence laser.

Les investigations des modifications induites par irradiation laser sur l'échantillon ont été poursuivies en utilisant un microscope électronique à balayage (Philips XL 40) dans le laboratoire CEMHTI (N. Pellerin). La Figure V.4 présente la comparaison d'une zone irradiée (cratère formé à $30 J/cm^2$) avec une zone non-irradiée de la surface de l'échantillon.

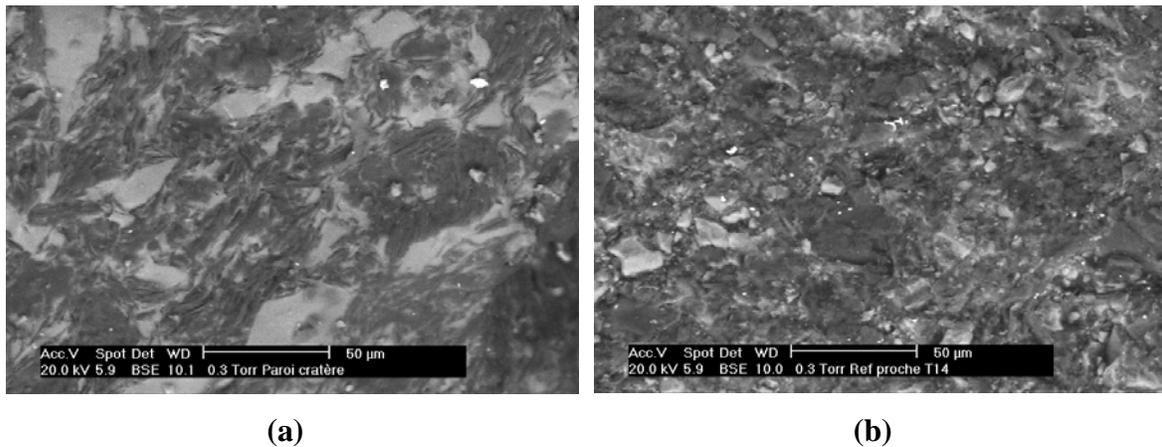


Figure V.4 Images obtenues au microscope électronique à balayage sur une zone irradiée (a) par rapport à une zone de référence (non-irradiée) de la surface de l'échantillon (b).

On peut facilement remarquer des modifications importantes à la surface de l'échantillon d'après la microstructure et la composition chimique (contraste). Grâce aux analyses par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), une ségrégation des phases principales a été mise en évidence, avec BN pour les grains plus sombres, et SiO₂ pour ceux plus clairs. Les grains « blancs » de très petites tailles (Figure V.4) correspondent aux métaux initialement présents comme impuretés dans l'échantillon (Cu, Mn). Nous constatons que la composition moyenne du cratère est appauvrie en SiO₂. On peut conclure sur une perte d'homogénéité dans le cratère due au processus de fusion induit par l'irradiation laser (seuils de fusion différents de BN et de SiO₂). Bien que les processus soient fondamentalement différents, cette perte d'homogénéité a été également observée (Figure V.5) lors du bombardement du BNSiO₂ par des ions énergétiques (5 keV) de Xe [Ustarroz et al. 2007], avec une désorption préférentielles de SiO₂ (conduisant à la formation de « puits ») et l'apparition de grains de BN.

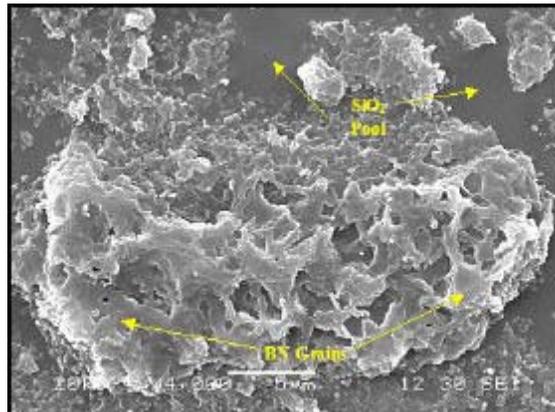


Figure V.5 Image en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de BNSiO₂ bombardé par des ions énergétiques de Xe [Ustarroz et al. 2007].

V.1.2 Investigations optiques sur la phase gazeuse éjectée

Afin de poursuivre la caractérisation de l'interaction laser - cible, nous avons effectué des investigations optiques (imagerie rapide par caméra ICCD) et spectrales (monochromateur) de la lumière émise dans le domaine UV-visible par le plasma en expansion. La caméra PI MAX 576x384 pixels a été utilisée pour les expériences

d'imagerie, et le monochromateur Jobin-Yvon et le photomultiplicateur Hamamatsu pour les mesures de spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement (voir Chapitre III).

Les expériences d'imagerie révèlent à nouveau un fractionnement du plasma en deux structures (Figure V.6), phénomène déjà observé dans nos travaux sur des échantillons d'aluminium et de cuivre (Chapitre IV). Comme nous l'avons déjà dit, ces structures comportent des dynamiques distinctes avec des vitesses habituellement dans la gamme de 10^4 m/s pour la première et 10^3 m/s pour le deuxième. Par exemple, en utilisant les images enregistrées à différents délais par rapport au pulse laser, une vitesse de $5,8 \cdot 10^3$ m/s a été obtenue pour le centre de masse de la deuxième structure. Toutes les conclusions qualitatives tirées au Chapitre IV sur les origines des deux structures restent valables.

Quelques essais ont également été effectués par irradiation laser avec la troisième harmonique du laser YAG (355 nm). Les résultats obtenus sont qualitativement les mêmes qu'à 532 nm, tant du point de vue de la structure du plasma (fractionnement) que des ordres de grandeur des vitesses des deux formations observées. Comme exemple, la Figure V.7 montre le calcul des vitesses d'expansion axiales du front de la plume et du centre de masse, et de la vitesse radiale de ce dernier pour la première structure (en suivant la même procédure que celle appliquée au Chapitre IV).

Bien que ces mesures par imagerie rapide donnent un aperçu préliminaire utile sur la dynamique du plasma dans son ensemble, ils ne peuvent offrir des informations sur la contribution individuelle de chaque espèce présente dans ce mélange complexe. Afin d'identifier ces contributions, nous avons effectué une étude spectroscopique résolue spatialement et temporellement.

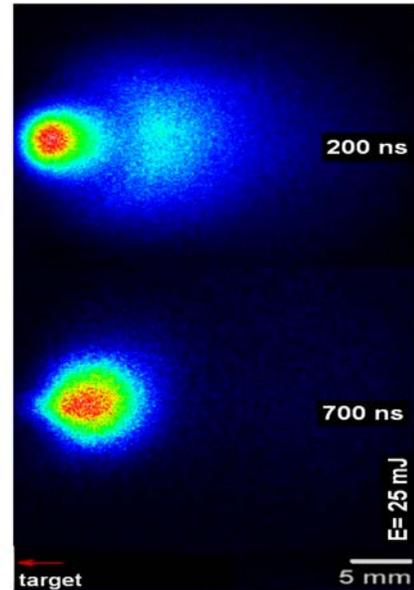


Figure V.6 Images du plasma obtenu par ablation laser du BNSiO₂ à 532 nm.

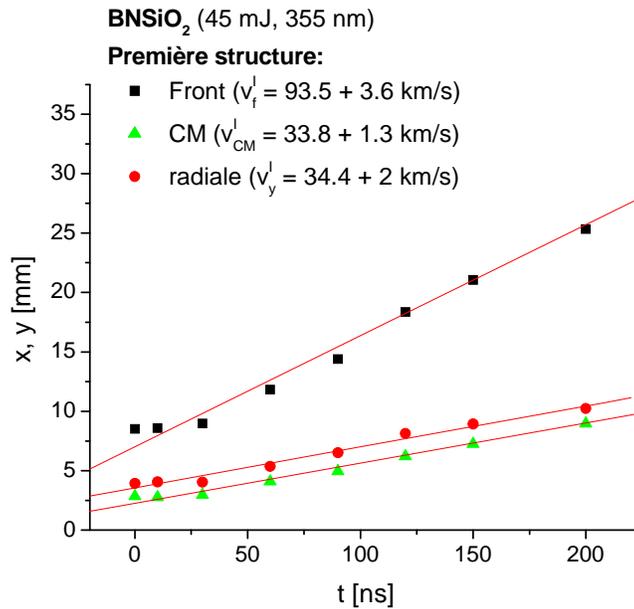


Figure V.7 Détermination des vitesses d’expansion axiale du front et du centre de masse et de la vitesse radiale pour la première structure du plasma créé par ablation laser à 355 nm sur BNSiO₂.

En utilisant la procédure décrite au paragraphe III.1.2 pour l’acquisition des spectres sur l’oscilloscope à travers le monochromateur et le photomultiplicateur, nous avons enregistré l’émission du plasma dans le domaine spectral 245 – 545 nm (voir Figure V.8). Pour les besoins de cette étude nous n’avons pas cherché à faire une attribution complète du spectre d’émission, mais avons plutôt concentré notre attention sur la caractéristique spectrale présente à ~250 nm qui a été attribuée au doublet bien connu $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$ (249.67 nm) et $^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}$ (249.77 nm) [NIST Atomic Spectra Database] du B I. L’intérêt pour ce doublet se justifie par le fait qu’il est actuellement utilisé pour surveiller in situ le processus d’érosion affectant les parois diélectriques de la chambre annulaire de l’HET [Pagnon et al. 2004a,b]. Cela nous a motivés dans une étude plus détaillée sur le comportement spatio-temporel des espèces associées à cette émission. Lorsqu’on change la distance relative entre la cible et la fente qui délimite la zone d’observation (voir Chapitre III) dans la gamme 0.5 – 10 mm (en direction de l’axe Z), on enregistre les profils d’intensité temporelle de ce doublet (non résolu dans nos spectres). Ces profils sont affichés dans la Figure V.9a. En représentant l’évolution du

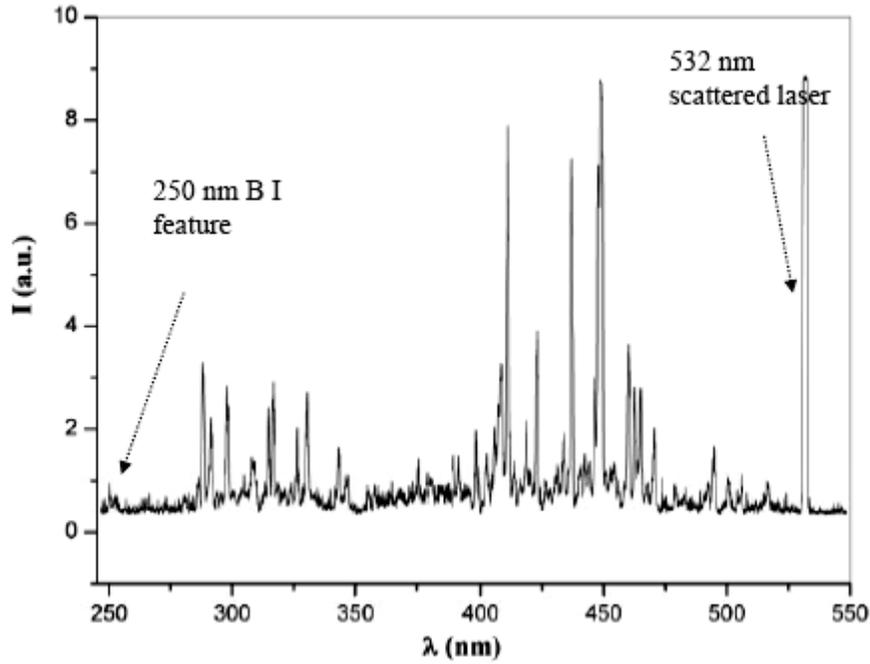


Figure V.8 Spectre d'émission du plasma créé par ablation laser (532 nm, 50 mJ/impulsion) du BNSiO₂, enregistré à une distance de 0.5 mm de la cible.

moment du maximum d'émission en fonction de la distance cible – fente (Figure V.9b), on peut déduire la vitesse du point d'émission maximale (2.9×10^4 m/s dans notre cas).

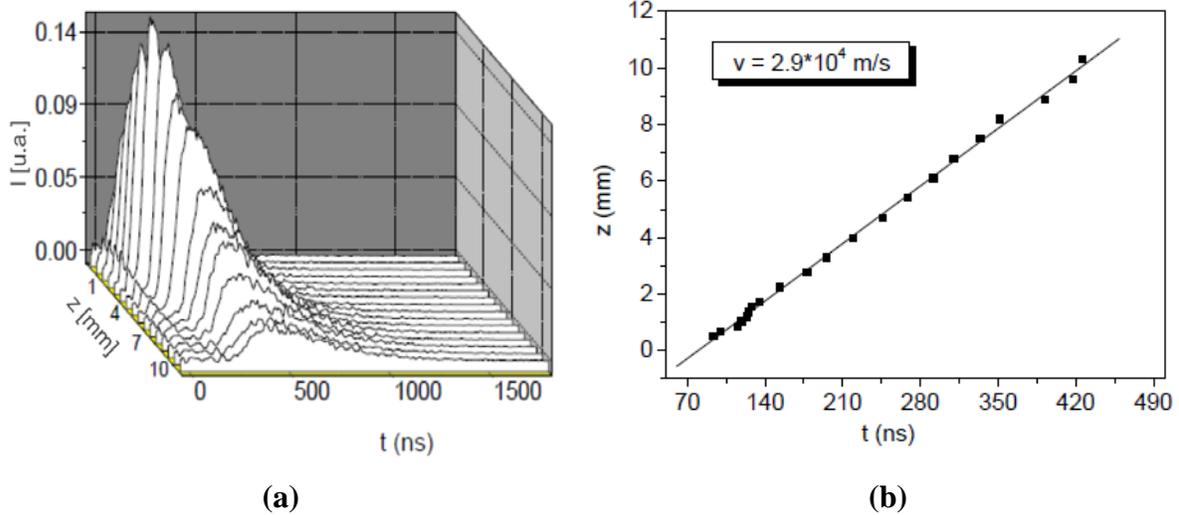


Figure V.9 (a) Evolution spatio-temporelle de l'intensité de l'émission à 250 nm (chaque profil temporel est obtenu pour une moyenne sur 50 tirs laser de 200mJ/impulsion); (b) vitesse d'expansion des espèces B I.

En supposant que l'intensité de l'émission optique est représentative de l'abondance de l'espèce émettrice (ce qui semble confirmé par l'évolution linéaire obtenue), on peut considérer que cette valeur est la vitesse des atomes neutres de B dans le plasma en expansion, ce qui conduit à une énergie cinétique de ces espèces d'environ 50 eV. Cette valeur est comparable avec les valeurs typiques enregistrées dans l'HET ($\sim 2 \times 10^4$ m/s pour les espèces neutres de B [Pagnon et al. 2004a]).

Ces valeurs comparables nous poussent à spéculer sur un éventuel mécanisme d'éjection contrôlé majoritairement par les propriétés thermodynamiques du matériau. En effet, il a été démontré que les énergies cinétiques des atomes de B éjectés ne dépendaient pas significativement de l'énergie des ions de Xe qui produisent l'érosion [Kim et al. 2001]. De plus, des changements de la composition chimique ont été également observés lors du bombardement du BNSiO_2 par des ions énergétiques [Ustarroz et al. 2007]. Néanmoins, la question fondamentale qui se pose est : avons-nous une approche valable pour simuler le dépôt d'énergie sur les parois diélectriques, étant donné que nous travaillons avec des photons, alors que dans les HET les principales particules impliquées dans le processus d'érosion sont les ions ? Outre le mécanisme de désorption impliqué, des différences importantes subsistent au niveau des énergies (2,3 eV pour un photon à 532 nm, et plus de 100 eV pour les ions de Xe) et des régimes temporels (10 ns pour le laser, continu pour le moteur).

Si nous considérons des valeurs typiques pour l'efficacité de désorption par bombardement ionique ($0,1 \text{ mm}^3/\text{C}$) et pour le taux d'érosion ($1 \text{ }\mu\text{m}/\text{h}$), on obtient un flux d'énergie dans la version « ionique » de l'ordre de $10^{20} \text{ eV}/\text{cm}^2/\text{h}$, c'est-à-dire qu'avec cette énergie on désorbe une profondeur de $1 \text{ }\mu\text{m}$ sur une surface de 1 cm^2 pendant 1 h. Pour une énergie laser de $40 \text{ mJ}/\text{pulse}$ appliquée sur une surface de 1 mm^2 , on trouve $2 \cdot 10^{19} \text{ eV}/\text{cm}^2$, énergie avec laquelle on désorbe la même profondeur de $1 \text{ }\mu\text{m}$, mais sur une échelle de temps de 10 ns. Toute la différence vient donc des puissances crêtes, qui sont de l'ordre de $1 \text{ GW}/\text{cm}^2$ pour le laser, et de seulement $1 \text{ W}/\text{cm}^2$ pour le moteur.

Afin d'harmoniser les deux régimes temporels, nous avons décidé de simuler le dépôt d'énergie par un laser continu. Des expériences préliminaires ont été réalisées à Lille, avec ensuite une application sur le moyen national PIVOINE à Orléans. Bien que l'objet de ces expériences sorte un peu du cadre général de cette thèse, nous avons décidé

de les présenter brièvement dans la section suivante, pour leur intérêt dans la caractérisation des matériaux utilisés dans les HET.

V.2 Irradiation du BNSiO_2 par laser fibré continu

Les expériences présentées dans cette section ont été effectuées au Laboratoire PhLAM, en utilisant un laser continu fibré (prêt de l'équipe « Photonique » du laboratoire) IPG YLF (longueur d'onde 1070 nm, puissance maximale 100 W) et une caméra thermique infrarouge FLIR ThermaCAM SC 3000 PAL (prêt du Laboratoire CEMHTI, Orléans). Des échantillons (disques de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) de céramiques BNSiO_2 fabriqués par Sintec et contenant 60% de BN et 40% de SiO_2 ont été irradiés à incidence normale dans l'air par le faisceau du laser fibré focalisé par une lentille de distance focale 5 cm. La caméra thermique « regarde » l'échantillon sous un angle de 45° à une distance d'environ 10 cm (voir Figure V.10). Les paramètres utilisés pour définir les conditions de travail dans le logiciel de la caméra sont également regroupés dans la Figure V.10. Le taux d'échantillonnage de la caméra a été de 0,5 Hz (deux images par seconde).

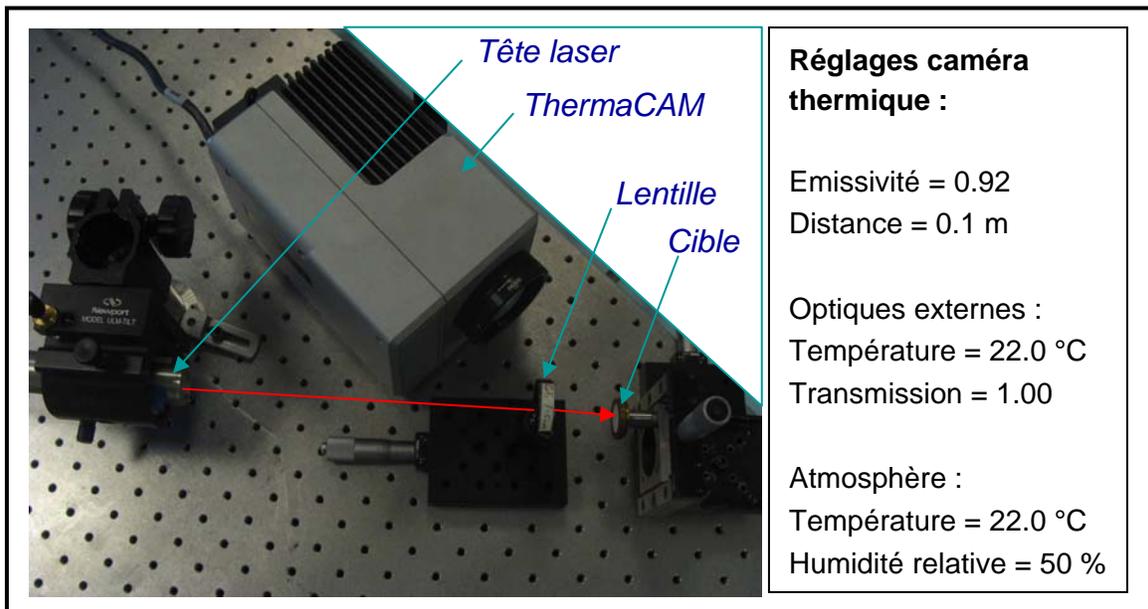


Figure V.10 Image de l'arrangement expérimental utilisé pour l'irradiation par laser continu et valeurs des paramètres utilisés pour la caméra thermique.

Différents points sur la surface d'un échantillon ont été irradiés en variant la puissance du laser et le temps d'exposition. La distance lentille – échantillon a été également variée entre 5 et 6 cm afin de changer la densité de puissance sur la surface de la cible. Chaque zone irradiée correspond à une seule exposition (généralement de quelques minutes), à l'exception d'une série de points où des irradiations successives ont été appliquées afin d'étudier le phénomène de « vieillissement » de la céramique (voir plus bas).

Evolution temporelle de la température de la cible

La Figure V.11 présente l'évolution typique de la température du point le plus chaud de la cible (centre du faisceau laser) avec le temps, pour deux densités de puissance différentes (obtenues en utilisant la même puissance d'irradiation – 60 W, mais deux distances lentille – cible différentes – 5 cm et 6 cm). On observe une croissance très rapide suivie d'une saturation. Le laser a été arrêté au bout de 5 minutes, la deuxième partie de la figure (au-delà de 300 s) correspond donc au refroidissement de la cible.

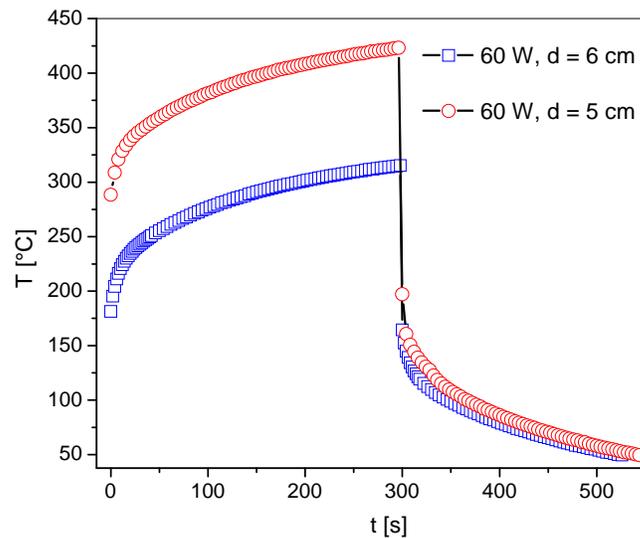


Figure V.11 Evolution temporelle de la température maximum atteinte par la cible pendant l'irradiation laser pour deux distances cible - lentille, 6 cm et 5 cm, à 60 W.

La Figure V.12 présente la variation de la température maximum atteinte par la cible en fonction de la puissance laser (11, 20, 40, 60 et 80 W) et du temps d'irradiation (30, 60, 90, 120 et 180 s). On observe une variation monotone, du moins pour les puissances élevées. Les valeurs pour 80 W à 120 s et 180 s manquent. Ceci est dû au fait que le point d'impact est tellement chauffé à cette puissance qu'il « explose » (ablation) au cours de l'irradiation.

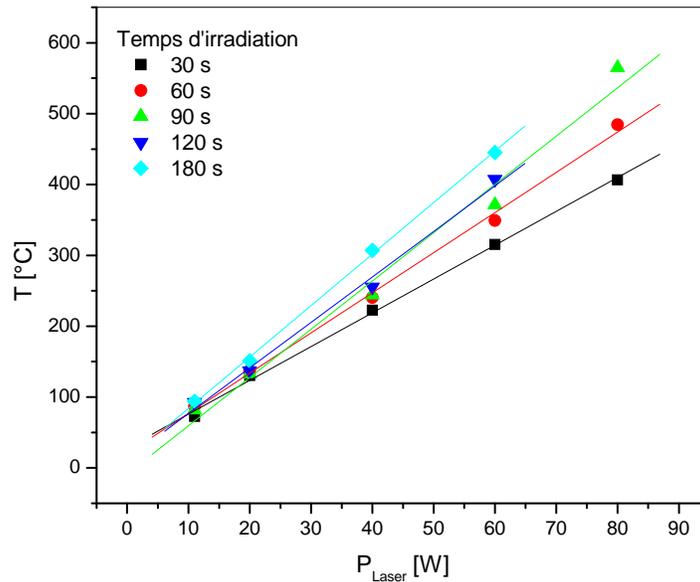


Figure V.12 Variation de la température maximum sur la surface de la cible irradiée. avec différentes puissances laser (11, 20, 40, 60 et 80 W) pour différentes durées d'irradiation (30, 60, 90, 120 et 180 s). ($d = 5$ cm)

Explosion du point d'impact

Pour les puissances laser élevées, on constate un phénomène d'explosion de la zone d'impact après un certain temps d'irradiation (voir Figure V.13). On observe lors de l'explosion une augmentation très brutale de la température (Figure V.14). Cependant, vue la modification importante qui se produit lors de l'explosion (présence de la matière

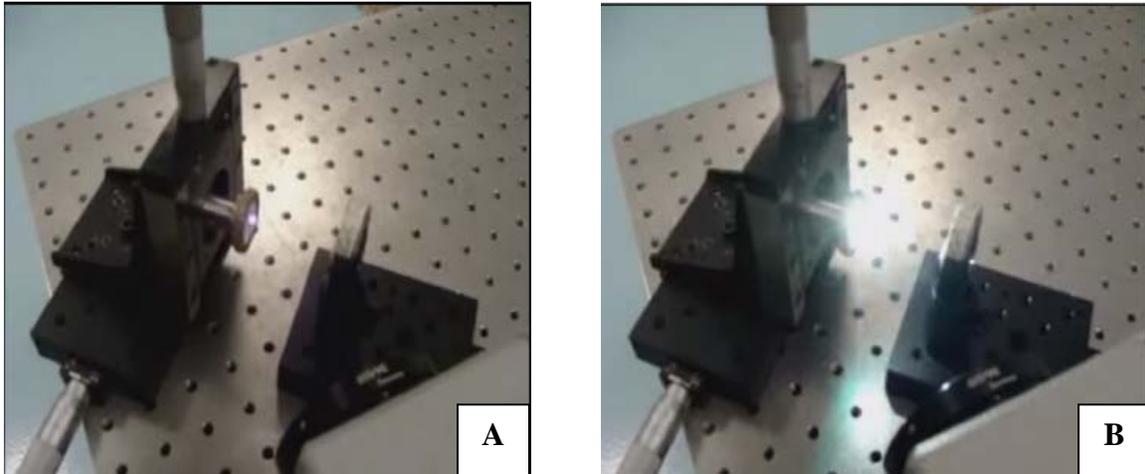


Figure V.13 Images de l'échantillon avant (A) et après (B) l'explosion du point d'impact.

vaporisée, création d'un cratère), on peut se poser la question de la validité de la valeur de température mesurée (modification de l'émissivité de la surface). Néanmoins, comme ce phénomène est très rapide par rapport au temps d'intégration de la caméra (2s), on peut considérer que les valeurs enregistrées sont correctes (voir le « plateau » à haute température observé après l'explosion lorsqu'on continue l'irradiation, Figure V.14).

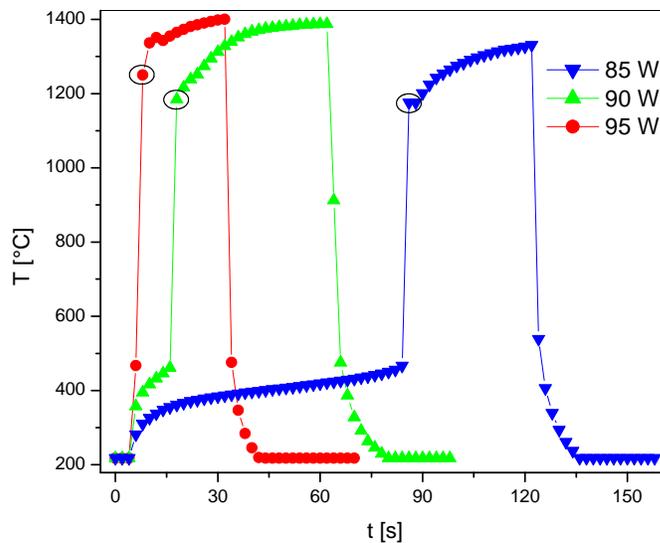


Figure V.14 Variation de la température maximale de la cible pour des irradiations à 85, 90 et 95 W. Les points correspondant aux explosions sont indiqués par des cercles.

La Figure V.15 présente en détail ce processus pour l'irradiation d'un échantillon « vierge » à 80 W, $d = 5$ cm. La température augmente dans la zone d'impact laser – cible jusqu'à une valeur de 562.3 °C (t_2), atteinte après ~ 200 s, moment de l'explosion. A partir de ce moment-là il y a un saut très rapide de température : de 562.3 °C, valeur atteinte au moment t_2 , à 998.9 °C (t_3). Si on continue l'irradiation après l'explosion, la température atteint un plateau autour de 1100°C.

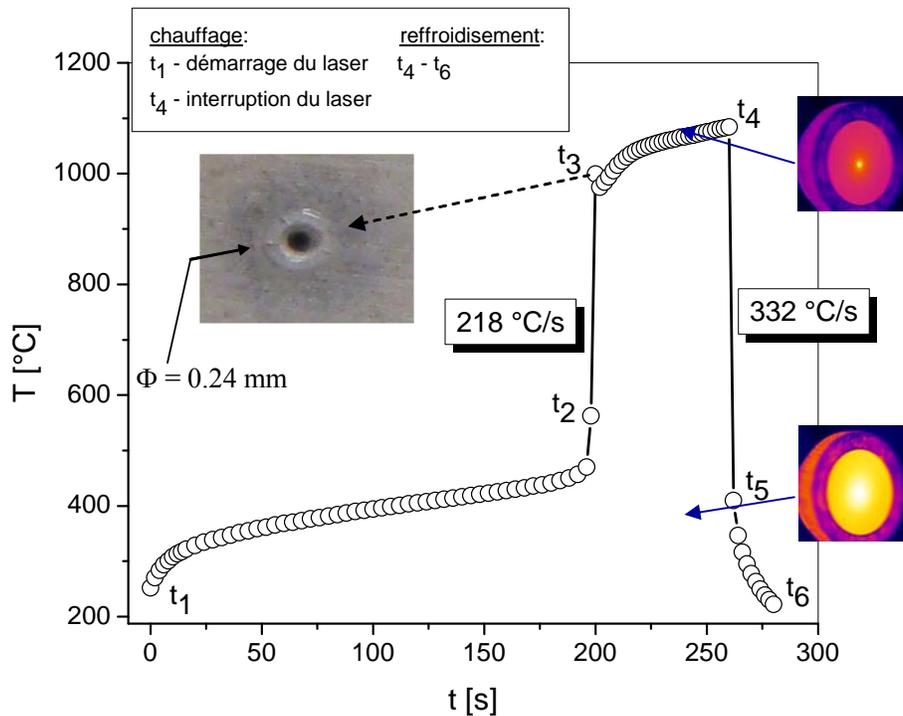


Figure V.15 Echantillon irradiée à $P = 80$ W : évolution temporelle de la température maximale mesurée dans le point d'incidence laser - cible pendant l'irradiation laser

Pour des puissances inférieures à 75 W il n'y a plus d'explosion. Ce qui est intéressant dans ce cas c'est le fait que la température de la cible arrive à 660.2 °C après un temps d'irradiation continu de 4.23 min à 70 W sans avoir d'explosion. Pour $P > 70$ W les valeurs de la température juste avant le moment de l'explosion sont toutes inférieures à celle-ci : 451.2 °C (75 W), 491.4 °C (80 W), 466.5 °C (85 W), 461.3 °C (90 W) et 467.2 °C (95 W). Cela veut dire qu'on peut chauffer la cible à valeurs importantes de la température avec des puissances laser inférieures sans avoir d'explosion.

Profil spatial de la température

Le logiciel de la caméra IR permet de tracer la distribution spatiale de la température lors de l'irradiation. La Figure V.16 présente les profils radiaux de la température enregistrés à différents moments lors de l'irradiation à 80 W, $d = 5$ cm. On remarque le saut de température au moment de l'explosion (entre 200 et 202 s), ainsi qu'une distribution quasi-uniforme de la température après l'arrêt du laser (264 s). Cette distribution constitue un argument en faveur de la validité de la mesure après le moment de l'explosion (voir plus haut). Par ailleurs, les mesures systématiques effectuées ici constitueront des données d'entrée précieuses pour un modèle en cours de développement en collaboration avec les Universités de Paris 6 et de Clermont – Ferrand.

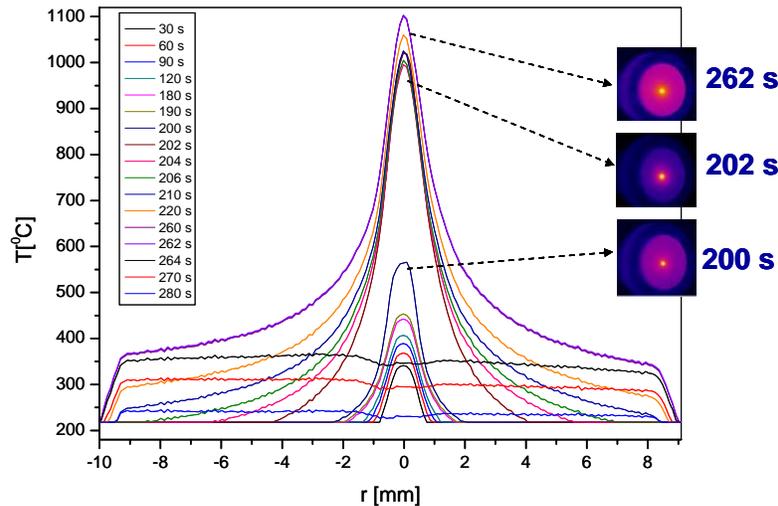


Figure V.16 Profils radiaux de température pour un échantillon irradié à $P = 80$ W.

Vieillessement du matériau sous irradiations lasers prolongées et successives

Si la même zone du matériau est exposée à plusieurs étapes successives d'irradiation (au cours desquelles les processus de chauffage et de refroidissement se succèdent) on constate un processus de « vieillissement » de celui-ci. Ce processus se manifeste par une augmentation plus rapide de la température sur la surface de l'échantillon avec le numéro de la séquence d'irradiation (voir Figure V.17). De plus, si on effectue un grand nombre de séances d'irradiation, le point d'impact finira par « exploser », même à des puissances laser inférieures au seuil nécessaire pour que ce

phénomène se produise en une seule irradiation (voir plus haut). Cette observation constitue une preuve directe du fait que le matériau est affecté par le flux d'énergie, avec des implications immédiates sur son comportement dans le moteur en fonctionnement.

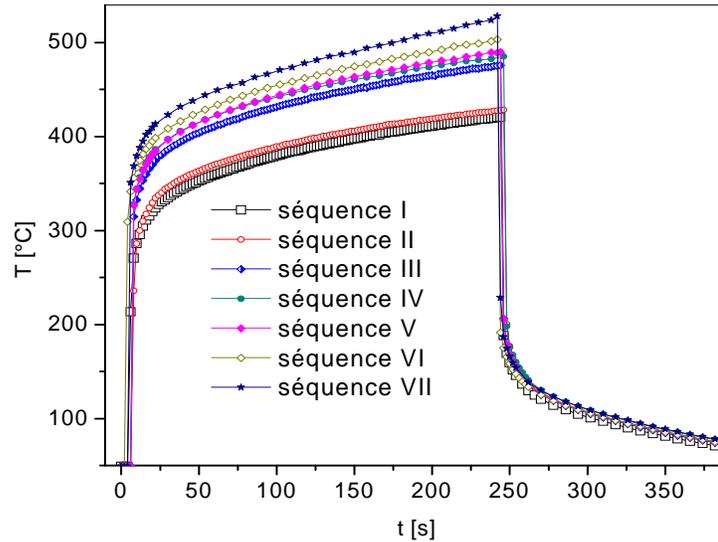


Figure V.17 Irradiations laser successives à 70 W (durée d'irradiation pour chaque étape ≈ 4 min). $d = 5$ cm.

Bien que les expériences décrites dans cette section n'aient pas donné lieu à une interprétation plus approfondie au cours de cette thèse, elle constitue des observations préliminaires très utiles pour l'application de la méthode en conditions réelles de fonctionnement du moteur. Une première campagne a déjà été réalisée sur le moyen national d'essai PIVOINE en 2009 dans le cadre du GdR « Propulsion par Plasma dans l'Espace ». Les résultats de cette campagne, ainsi que l'étude par microscopie électronique des effets induits sur la surface, se retrouveront dans la thèse de L. Balika.

V.3 Etude de matériaux alternatifs pour les HET

Les matériaux diélectriques utilisés dans la construction de la chambre annulaire des propulseurs à effet Hall doivent répondre à certaines exigences, comme un taux d'émission secondaire réduit ou un faible taux de pulvérisation par impact ionique. Les

propriétés physiques des deux matériaux présentés dans cette section (Al_2O_3 et MgO) correspondent à ces impératifs. De plus, contrairement à la plupart des isolants électriques, ce sont des matériaux avec une conductivité thermique relativement élevée, propriété utile dans la dissipation de la chaleur accumulée lors du fonctionnement du moteur. Ces propriétés font que ces matériaux alternatifs commencent à être utilisés dans la construction de quelques propulseurs (par exemple, Al_2O_3 dans [Pagnon et al. 2007]).

Ceci nous a motivés dans une étude des propriétés du plasma produit par ablation laser de ces matériaux. La longueur d'onde utilisée pour l'ablation a été 355 nm. Le schéma d'analyse optique a été celui déjà présenté, imagerie rapide ICCD suivie de spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement. L'arrangement expérimental est celui présenté dans le Chapitre III (deuxième version du montage) et il est basé principalement sur l'utilisation du monochromateur Acton et de la caméra PI MAX. Quelques résultats sur la cinétique et l'énergétique des structures et des espèces présentes ont été obtenus et seront décrits brièvement ci-dessous.

V.3.1 Al_2O_3

La figure V.18 présente les images bidimensionnelles de la plume en fonction du délai après l'impulsion laser pour une énergie de 45 mJ/pulse. Chaque acquisition représente une moyenne sur 100 impulsions laser (pour un mieux rapport signal/bruit) et l'enregistrement du signal est fait avec un temps d'exposition de 20 ns. On observe à nouveau le processus de fractionnement de la plume en deux structures principales avec des vitesses de propagation différents. A partir de ces images les vitesses axiales (front et « centre de masse ») et radiales des deux structures ont été calculés. En considérant les vitesses radiales (Figure IV.19a) on peut affirmer la présence d'un régime d'expansion 3D dès les premiers instants du plasma (voir discussion par rapport à la référence [Angleraud et al. 1999] dans le paragraphe IV.1.1).

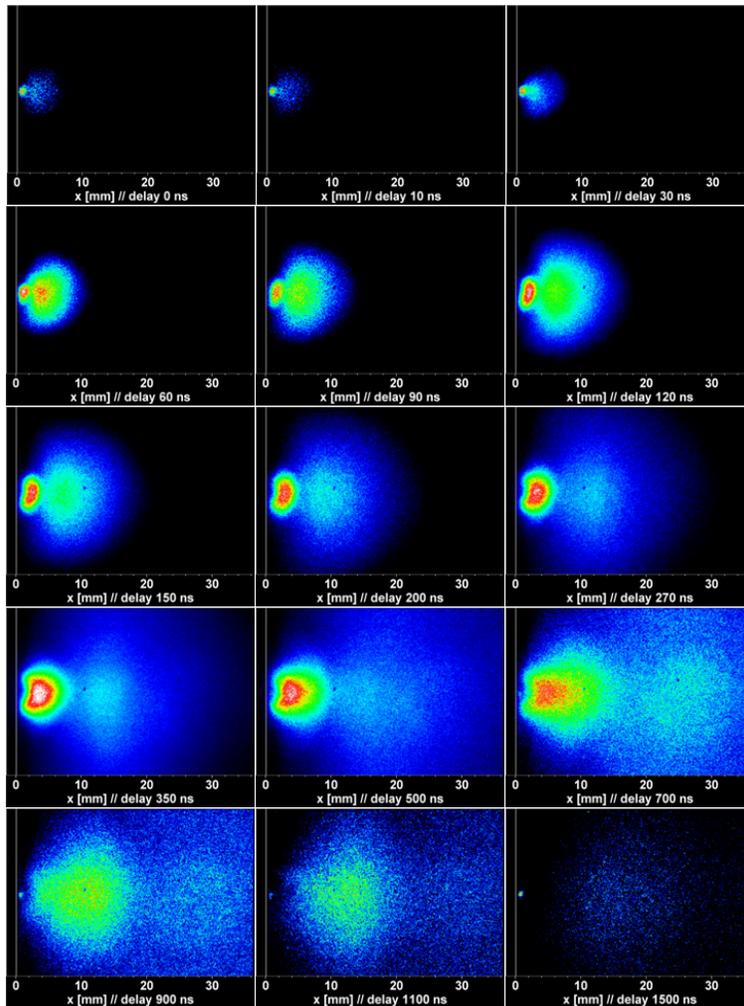


Figure V.18 Images de la plume en fonction du délai à 45 mJ/impulsion.

Nous avons également entrepris une étude systématique des vitesses d'expansion en fonction de l'énergie de l'impulsion laser appliquée (Figure IV.19b). Ces résultats montrent quelques caractéristiques intéressantes : ainsi, pour la première structure, la vitesse axiale du front de la plume connaît une croissance très rapide, suivie d'une saturation, la vitesse axiale du centre de masse est presque constante dans l'intervalle de fluence exploré ($8 - 100 \text{ J/cm}^2$), alors que la vitesse radiale affiche une évolution plus « exotique » ; pour la deuxième structure, les trois vitesses sont presque constantes sur le domaine de fluence considéré [Ursu et al. 2009b].

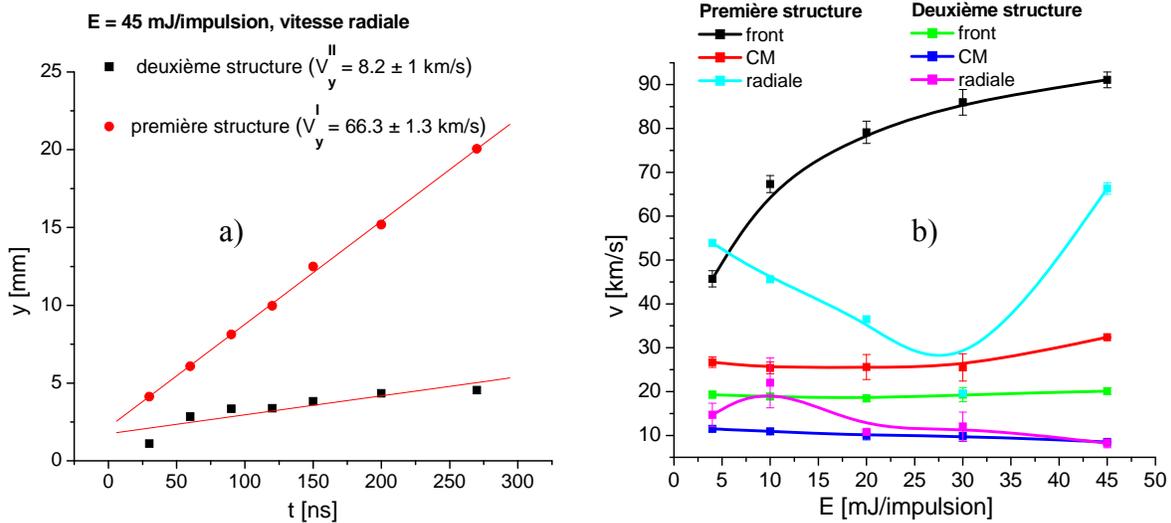


Figure V.19 a) Vitesses d’expansion radiales des deux structures du plasma produit par ablation à 45 mJ/impulsion ; b) Evolution des vitesses axiales et radiales avec l’énergie du pulse laser.

Ces résultats peuvent être interprétés dans le cadre des deux mécanismes (électrostatique et, respectivement, thermique) que nous avons proposés au chapitre précédent comme étant à l’origine des deux structures. Ainsi, l’augmentation rapide de la vitesse axiale du front de la structure rapide proviendrait de l’augmentation du champ électrostatique avec la fluence (plus d’électrons enlevés), alors que l’effet de saturation proviendrait de l’absorption du laser dans le plasma plus dense créé à fluence élevée. Par ailleurs, le renversement de tendance dans l’évolution de la vitesse radiale, qui coïncide avec la saturation de la vitesse du front, proviendrait d’un gradient latéral de pression plus élevé, qui « pousserait » préférentiellement les particules éjectées sur la direction orthogonale au champ axial (qui est maintenant limité). Pour la deuxième structure, l’évolution plus lente des vitesses avec la fluence laser a tendance à montrer que le processus qui la génère est plutôt lié aux propriétés physiques (thermiques) intrinsèques du matériau, ce qui représente un argument supplémentaire pour l’hypothèse faite auparavant sur l’origine de cette structure.

Les mesures spectrales effectuées ensuite ont permis d'apporter des renseignements complémentaires sur les contributions individuelles de chaque espèce à l'émission. La Figure V.20 présente le spectre d'émission du plasma produit à 45 mJ/impulsion et enregistré avec un temps d'exposition de 2 μ s. Les attributions des raies spectrales observées sont également données dans la Figure V.20 : on constate notamment la présence des ions de l'oxygène.

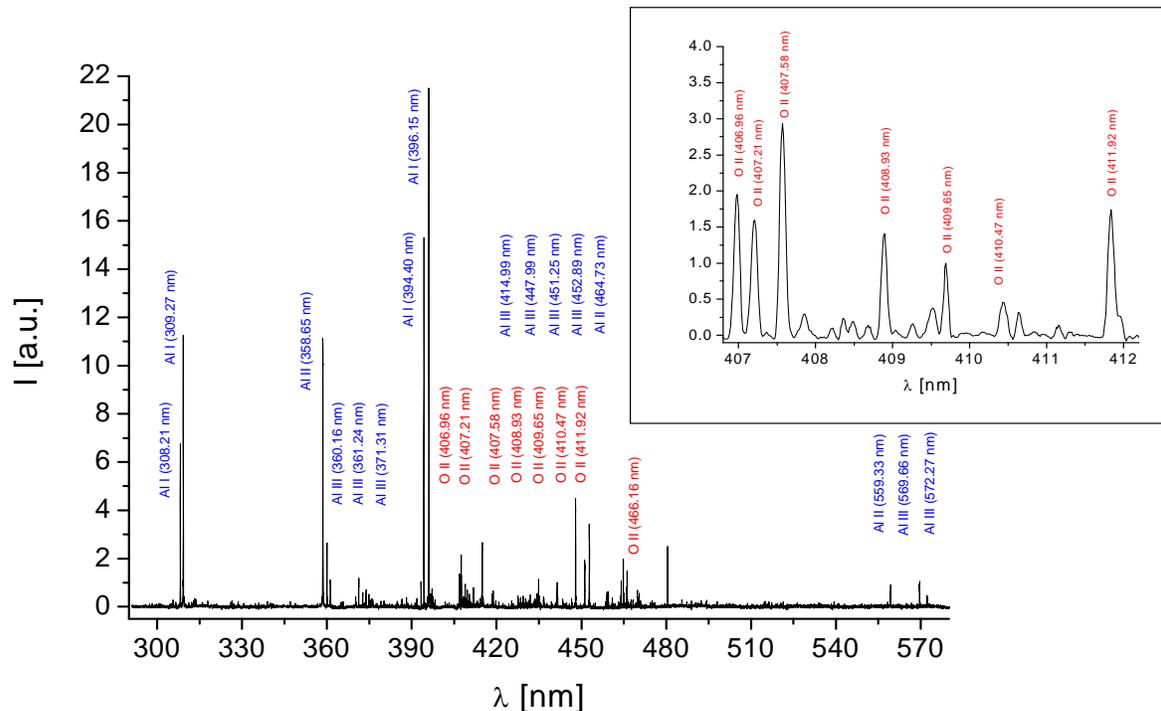


Figure V.20 Spectre d'émission du plasma produit par ablation laser de l' Al_2O_3 (355 nm) à 45 mJ. Temps d'exposition 2 μ s, distance par rapport à la cible 0,85 mm.

Onze raies spectrales (appartenant à Al I, Al II, Al III et O II) ont été choisies pour une étude plus détaillée de la cinétique des espèces associées. Les spectres de ces raies ont été enregistrés avec un temps d'exposition de 20 ns à différentes distances de la cible afin de dériver les vitesses axiales des espèces émettrices. La Figure V.21a montre comme exemple les profils temporels d'émission de la raie Al I à 309,271 nm à différentes distances de la cible, alors que dans la Figure V.21b sont affichées les distributions spatiales (à un délai de 200 ns) de cinq raies appartenant à Al I, II et III.

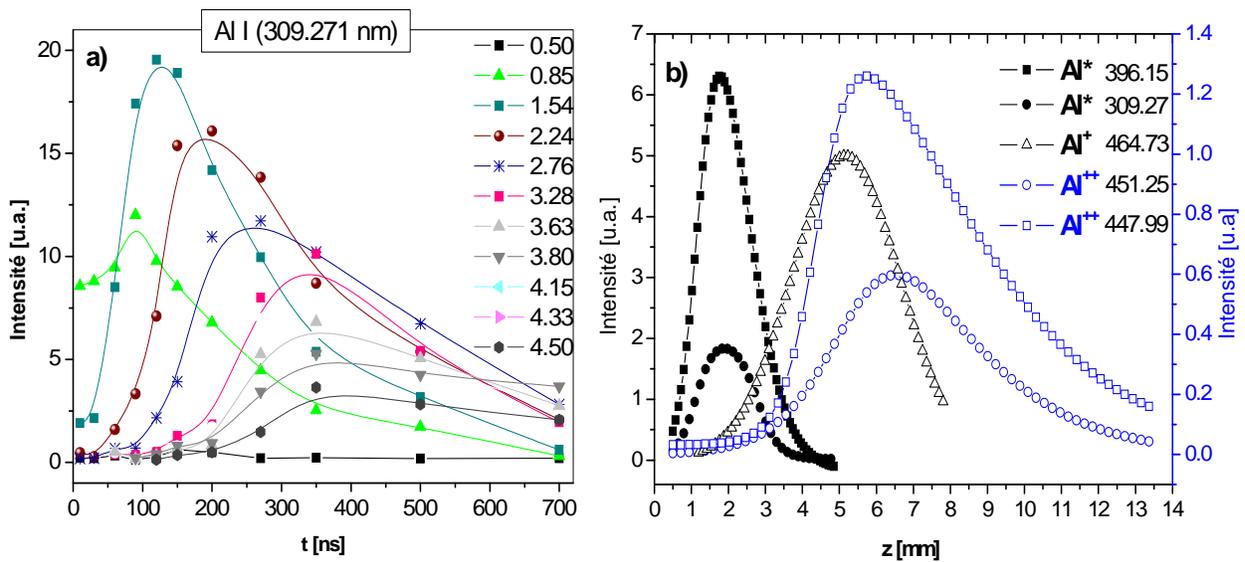


Figure V.21. a) Profils temporels (TOF) de l'émission de la raie Al I 309,271 nm enregistrés à différentes distances de la surface de la cible. b) Distributions spatiales de cinq espèces appartenant à Al I, II, et III à $\Delta t = 200$ ns.

La Figure V.22 montre les vitesses dérivées à partir des évolutions spatio-temporelles de l'émission des onze raies considérées. Comme auparavant, on constate une augmentation de la vitesse des espèces éjectées avec le degré d'ionisation.

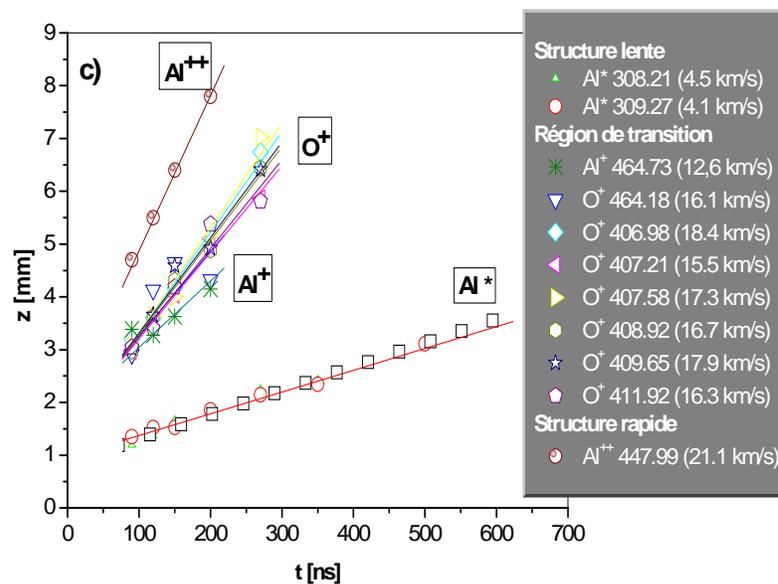


Figure V.22 Vitesses des différentes espèces Al et O.

En regardant les Figures V. 21b et V.22, on peut facilement remarquer la présence de deux groupes principaux : un premier groupe « rapide », représenté par les raies ioniques, et un deuxième plus lent, qui est notamment dû à la contribution des neutres. On peut donc conclure encore une fois sur la présence prédominante des espèces ionisées dans la première structure du plasma et des particules neutres dans la deuxième structure.

L'étape suivante dans l'étude du plasma d'Al₂O₃ a été l'analyse de la température d'excitation en utilisant la méthode des intensités relatives décrite au Chapitre II. Les paramètres spectroscopiques des raies utilisées dans ce calcul sont présentés dans le Tableau V.1. Le calcul a été fait pour les espèces neutres d'aluminium, en déterminant le rapport entre les intensités des raies à 309.27 et 396.15 nm (Al I). Pour les ions d'aluminium doublement chargés, le doublet à 447.98 et 447.99 nm et, respectivement, la raie à 451.25 nm ont été considérés. Notons que dans la cas d'un doublet impliquant des niveaux énergétiques excités très proches ($E_{k1} \approx E_{k2}$), l'intensité totale est donnée par :

$$I = I_{ki1} + I_{ki2} = \left[\left(\frac{A_{ki}}{\lambda_i} g_k Z(T) \right)_1 + \left(\frac{A_{ki}}{\lambda_i} g_k Z(T) \right)_2 \right] e^{-\frac{E_k}{KT}} \quad (V.2)$$

où I_{ki} , g_k , A_{ki} , λ_i , $Z(T)$, E_k , K et T sont respectivement l'intensité de la raie, le poids statistique du niveau k , la probabilité de transition, la longueur d'onde, la fonction de partition, l'énergie du niveau k , la constante de Boltzmann, et la température d'excitation.

Tableau V.1 Les données spectrales des raies utilisées dans le calcul de la température électronique [NIST Atomic Spectra Database].								
Espèce	λ (nm)	A_{ki} (s ⁻¹)	E_i (eV)	E_k (eV)	Transitions	Termes	g_i	g_k
Al*	309.27	7.4e+07	0.0138938	4.0216499	3s ² 3p 3s ² 3d	2P° 2D	4	6
Al*	394.40	4.93e+07	0.0	3.1427210	3s ² 3p 3s ² 4s	2P° 2S	2	2
Al*	396.15	9.8e+07	0.0138938	3.1427210	3s ² 3p 3s ² 4s	2P° 2S	4	2
Al ⁺⁺	447.98	3.35e+08	20.781331	23.548130	2p ⁶ 4f 2p ⁶ 5g	2F° 2G	6	8
Al ⁺⁺	447.99	3.47e+08	20.781408	23.548154	2p ⁶ 4f 2p ⁶ 5g	2F° 2G	8	10
Al ⁺⁺	451.25	2.15e+08	17.808268	20.555030	2p ⁶ 4p 2p ⁶ 4d	2P° 2D	2	4

La Figure V.23a montre les profils axiaux de température pour Al I et Al III à un délai de 200 ns de l'impulsion laser. On peut noter un maximum de température d'environ 0,4 eV pour les neutres près de la surface de la cible (c'est-à-dire dans la

structure « lente »), alors que les ions présentent deux maxima, un autour de 12 eV dans la structure lente (où ils sont présents en faible densité) et un autre autour de 3 eV dans la structure rapide (forte densité, voir Figure V.21b). Ces résultats sont en assez bon accord avec les valeurs obtenues pour le plasma d'Al dans le chapitre IV (voir Figures IV.7 et IV.8 pour les neutres, et équations (IV.2) et (IV.3) pour les ions). Enfin, la Figure V.23b montre l'évolution temporelle de la température d'excitation à $d = 3$ et 5 mm de la cible. A 3 mm, le maximum est atteint après environ 150 ns, ce qui est en bon accord avec un résultat précédent obtenu par Handoko et al. [2006] (bien que la fluence utilisé dans ce travail ait été beaucoup plus élevée, environ 3,5 kJ/cm²). A 5 mm, une décroissance quasi-monotone est observée, en accord avec des résultats précédents sur des plasmas de carbone [Harilal et al. 1997a] ou d'étain [Harilal et al. 2005].

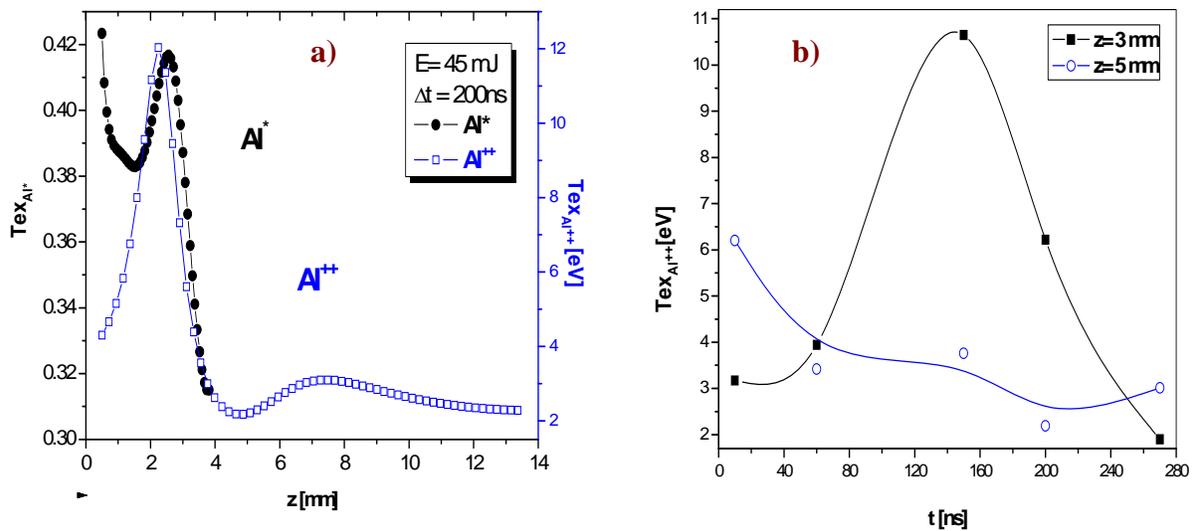


Figure V.23 a) Evolution spatiale des températures d'excitation pour les espèces Al⁺ et Al⁺⁺ à $\Delta t = 200$ ns. Energie du laser: 45 mJ/pulse. b) Evolution temporelle de la température d'excitation pour Al⁺⁺ à $d = 3$ mm et 5 mm de la cible.

Ces résultats sont en bon accord qualitatif avec la théorie décrite dans [Bogaerts and Chen 2005]. Ainsi, dans le même domaine d'intensité laser (10^9 - 10^{10} W/cm²), les distributions axiales calculées pour la température et la densité des neutres et des ions sont proches de celles que nous avons trouvées expérimentalement. Ces profils sont liés à la conversion de l'énergie thermique en énergie cinétique au cours de l'expansion du

plasma, comme cela a été prouvé précédemment par des résultats qualitativement similaires dans [Harilal et al. 1997a, Hafez et al. 2003]

V.3.2 MgO

Un autre matériau réfractaire qui peut être envisagé comme alternative dans la construction des parois de la chambre annulaire des HET est la magnésie (MgO). Nous avons donc procédé aux mêmes investigations que dans le cas de l'alumine. La Figure V.24 montre la dynamique de la plume à 45 mJ/impulsion (355 nm). On constate encore un fractionnement de la plume, bien que les deux structures soient moins bien séparées que dans le cas d' Al_2O_3 . A partir de ces images nous avons déterminé les vitesses d'expansion de chaque structure d'après la procédure décrite précédemment (voir Figure V.25). Si l'on compare ces vitesses d'expansion avec celles obtenues pour Al_2O_3 (Figure V.19) pour la même énergie de 45 mJ/impulsion on observe que les vitesses axiales sont à peu près les mêmes, alors qu'une disparité forte est constatée dans le cas des vitesses radiales : pour la première structure, la vitesse radiale d' Al_2O_3 est beaucoup plus forte que celle de MgO, alors que pour la deuxième structure c'est l'inverse.

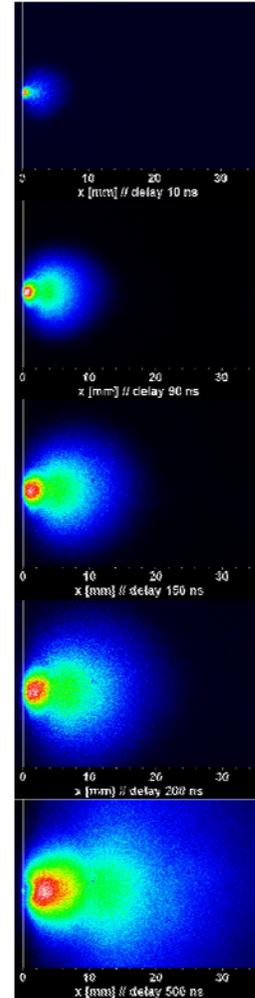


Figure V.24 Images du plasma de MgO à 45 mJ/impulsion.

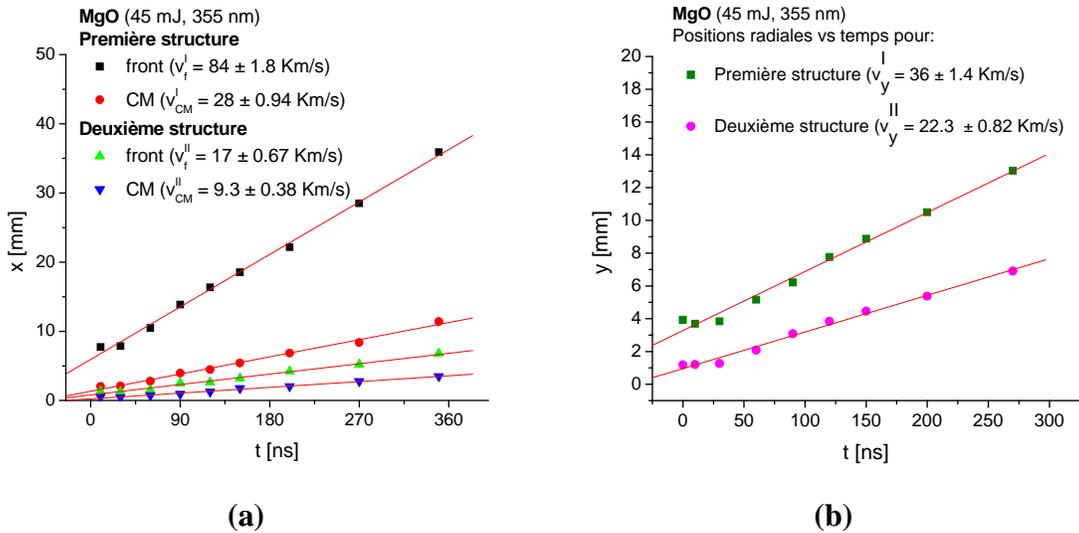


Figure V.25 Expansion de la plume à 45 mJ/impulsion en direction : (a) axiale et (b) radiale.

Ce comportement ne peut pas être expliqué du point de vue des propriétés thermiques des matériaux, qui sont assez proches (voir Tableau V.2). Ces propriétés seraient plutôt un argument pour les vitesses axiales similaires trouvées, alors que la question des vitesses radiales reste ouverte.

Tableau V.2 Propriétés comparées de MgO et Al ₂ O ₃ [Haussonne et al. 2005]		
Matériau	MgO	Al ₂ O ₃
Température de fusion (°C)	2852	2014
Densité (g cm ⁻³)	3,584	3,987
Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	30	26-35
Entropie de fusion (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	25,8	47,7

Une étude de la dynamique du plasma en fonction de l'énergie de l'impulsion laser a été également effectuée. La Figure V.26 montre l'apparition des deux structures seulement à partir d'une énergie d'environ 3 mJ, alors que pour des énergies inférieures une seule structure est présente. Ce phénomène, déjà observé pour le cuivre (Chapitre IV) devra être étudié plus en détail à l'avenir.

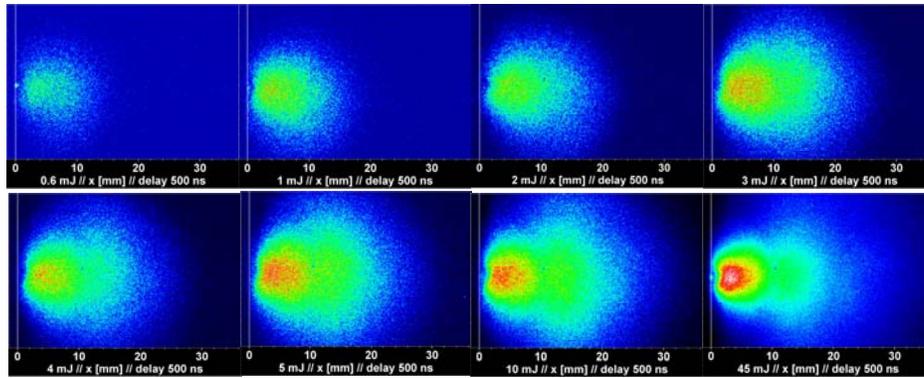


Figure V.26 Dynamique du plasma produit par ablation laser en fonction de l'énergie par impulsion (délai = 500 ns).

L'évolution des vitesses caractéristiques des deux structures du plasma avec l'énergie du pulse laser est présentée dans le Tableau V.3. Notons que pour la première ligne (1 mJ/impulsion) les vitesses mesurées sont attribuées à la structure lente (mécanisme thermique). Comme dans le cas du plasma d'alumine la vitesse du front de la première structure énergétique augmente avec l'énergie du laser pendant que les autres vitesses (radiales et des centres de masse) sont presque insensibles aux changements en énergie par impulsion.

Tableau V.3 Vitesses d'expansion du plasma de MgO en fonction de l'énergie laser.

E [mJ / impulsion]	Première structure			Deuxième structure		
	V_f [km/s]	V_{CM} [km/s]	V_r [km/s]	V_f [km/s]	V_{CM} [km/s]	V_r [km/s]
1	-	-	-	32.7	11.2	16.2
10	65.9	26.8	27.5	20.9	10.3	16.8
20	69.7	25.3	32.1	16.9	9.4	17.5
30	76.6	25.5	35.1	17.7	10.4	19.8
45	84	28	36	17	9.3	22.3

Pour des renseignements complémentaires sur la dynamique de la plume nous avons effectué des mesures par spectroscopie d'émission résolue en temps et espace. La Figure V.27 présente le spectre d'émission dans le domaine 290 – 520 nm, ainsi que

l'attribution des principales raies observées. La Figure V.28 présente les distributions spatiales de différentes espèces (Mg I, Mg II, Mg III, O II) pour un délai de 120 ns. Comme dans le cas des plasmas produits sur d'autres matériaux (Al ou Al_2O_3), les espèces détectées en émission dans la région d'expansion ont les vitesses liées à leur degré d'ionisation. Ainsi, les premières particules éjectées sont les ions, trouvés dans la première structure (le front de la plume sera principalement occupé par les atomes deux fois ionisés – la vitesse calculée pour Mg III est de 55 km/s, et puis en se rapprochant de la cible on trouvera les atomes une fois ionisés – vitesse de 13.5 km/s calculée pour Mg II). Les atomes neutres ont des vitesses d'expansion inférieures aux ions (2,7 km/s pour Mg I) et on les retrouve notamment dans la deuxième structure.

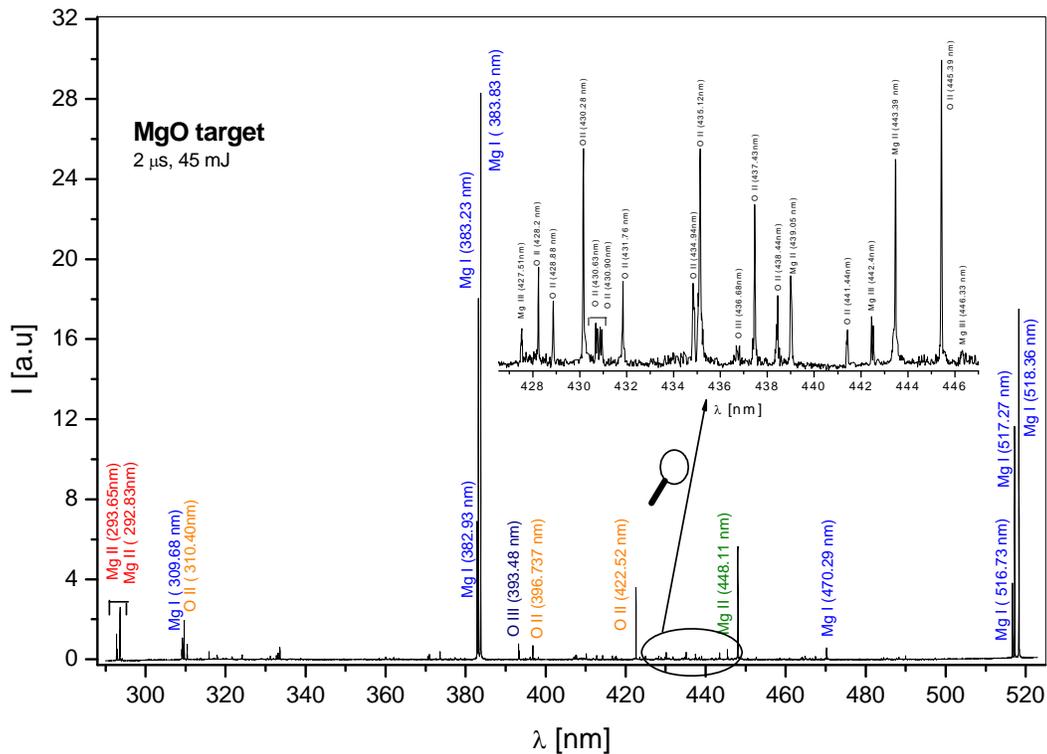


Figure V.27 Spectre global d'émission du plasma de MgO enregistré à 45 mJ (temps d'intégration 2 µs).

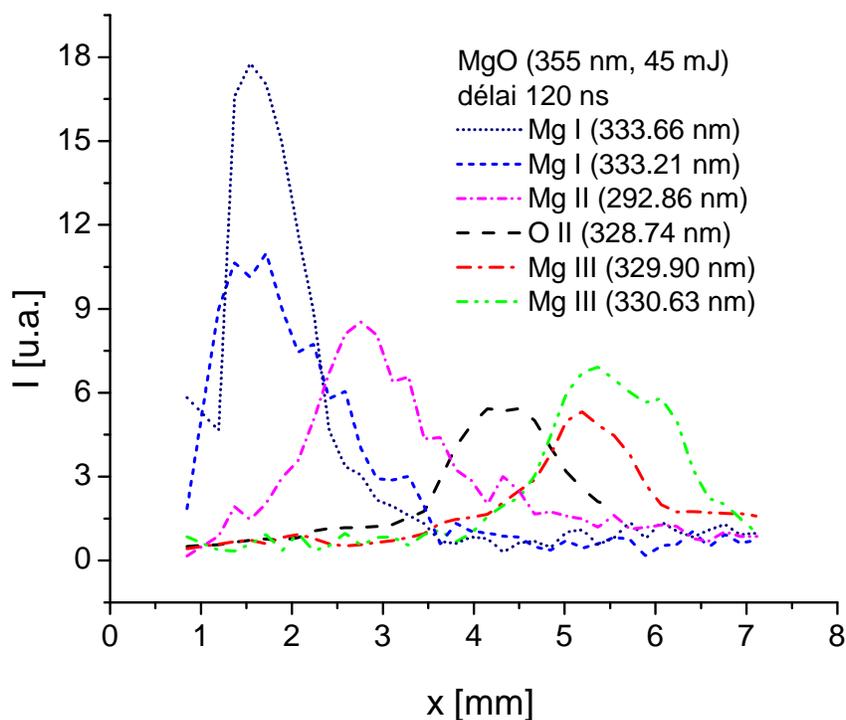


Figure V.28 Distributions d'intensité des raies spectrales associées à différentes espèces dans le plasma de MgO produit à 45 mJ/impulsion.

V.4 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons présentés les travaux effectués sur des matériaux céramiques d'intérêt pour les propulseurs spatiaux à effet Hall. L'idée initiale a été de simuler le dépôt d'énergie à la surface du matériau afin de mieux comprendre son comportement thermique (notamment pour les implications dans le phénomène d'érosion). Dans un premier temps, des cibles de BNSiO_2 ont été irradiées par un laser impulsionnel à basse pression. Les effets induits sur la surface ont été investigués par profilométrie et microscopie électronique, mettant en évidence des changements significatifs au niveau de la composition de la zone affectée. La phase éjectée a été également investiguée par des méthodes optiques, mettant en évidence des processus similaires à ceux déjà évoqués au Chapitre IV.

Une approche parallèle dans l'étude du BNSiO_2 a été l'irradiation par laser continu. L'évolution thermique de la surface a été suivie par caméra infrarouge, mettant en évidence quelques effets intéressants (explosion de la zone irradiée, vieillissement du matériau sous irradiations prolongées et successives). Les deux approches ont été ensuite transférées vers le moyen national d'essai PIVOINE pour une étude en régime réel de fonctionnement moteur. Ces essais devront se poursuivre à l'avenir dans le cadre du GdR « Propulsion par plasma dans l'espace ».

L'interaction du laser impulsionnel avec des matériaux alternatifs pour la construction des parois du propulseur, Al_2O_3 et MgO , a été également étudiée par des méthodes optiques. Les conclusions de ces travaux s'inscrivent dans le cadre général tracé lors de l'étude des échantillons modèle, en apportant des preuves supplémentaires pour l'existence de deux mécanismes distincts impliqués dans la génération des deux structures spatio-temporelles observées.

Chapitre VI

Ablation laser de matériaux complexes : chalcogénures et ferromagnétiques

Ce chapitre est dédié aux investigations optiques et électriques des plasmas produits par ablation de verres chalcogénures et de matériaux ferromagnétiques. La principale application potentielle de ces études se situe dans la caractérisation / optimisation de la technique PLD (Pulsed Laser Deposition) utilisée pour le dépôt de couches minces. Depuis son apparition, cette technique a suscité un intérêt considérable, dû à l'arrangement expérimental relativement simple et à la possibilité de préparer une large variété de films : matériaux supraconducteurs [Kwok et al. 1991 ; Witanachchi et al. 1988 ; Singh et al. 1989], DLC (diamond-like carbon) [Krishnaswamy et al. 1989 ; Voevodin and Donley 1996], oxydes [Fogarassy et al. 1990], carbures [Balooch et al. 1990], nitrures [Biunno et al. 1989], ferroélectriques [Kidoh et al. 1991], etc.. Les propriétés des matériaux déposés dépendent des propriétés du plasma qui se propage entre la cible et le substrat. L'étude de ces propriétés peut apporter des informations précieuses pour la définition des conditions optimales de travail et pour le contrôle de différentes caractéristiques des films déposés, comme composition (par rapport à la composition de la cible), taux de croissance, distribution angulaire, structure amorphe ou cristalline etc.

L'étude du plasma produit par ablation de verres chalcogénures (composés contenant au moins un élément du groupe VI du tableau périodique et un élément des groupes IV ou V) fait l'objet d'une collaboration entre le laboratoire PhLAM et l'Université de Pardubice (République Tchèque) afin d'établir quels sont les liens entre les propriétés des couches minces amorphes obtenues par PLD (dont nos collaborateurs

sont intéressés), et les paramètres du processus d'ablation et du plasma par lesquels ces films sont préparés.

Dans la deuxième partie du chapitre, les investigations par sonde de Langmuir sur le plasma produit par ablation de matériaux ferromagnétiques seront présentées. Ces études ont été effectuées à l'Université « Al. I. Cuza » (Roumanie) et ont été également motivées par la nécessité de déterminer les meilleures conditions de dépôt des films amorphes ferromagnétiques.

VI.1 Etude du plasma produit par ablation laser de verres chalcogénures As_xSe_{100-x}

VI.1.1 Motivation

Dans les nombreux domaines où l'optique intégrée peut s'appliquer, le développement des amplificateurs et des sources de rayonnement laser, des capteurs optiques et tous les composants optiques basés sur les propriétés non – linéaires représente une voie prometteuse conduisant à des systèmes optiques extrêmement compacts à faible coût.

L'utilisation des chalcogénures amorphes, basés sur des éléments comme S, Se ou Te en combinaison avec des éléments des IV^e et V^e groupes du système périodique (généralement Ge, As, etc), offre des avantages remarquables principalement en ce qui concerne les propriétés optiques de ces matériaux [Zakery et Elliott 2003]. En premier lieu, les chalcogénures amorphes ont une large bande de transmission (~1-20 μm , selon la composition), ce qui les rend attractifs pour la détection des changements cliniques et environnementaux dans la gamme spectrale de l'infrarouge [Nazabal et al. 2008]. Deuxièmement, les chalcogénures amorphes présentent des indices de réfraction (non)linéaires élevés (2,0 - 2,9 à 1,5 μm) – ce qui les rend attractifs pour la génération de la deuxième harmonique. Enfin, les phénomènes photoinduits dans ces matériaux sont d'un grand intérêt : on peut mentionner par exemple la photocristallisation (photoamorphisation) et la photocontraction (photoexpansion). Ces processus sont liés

aux changements dans le gap d'énergie (photodarkening ou photobleaching), le coefficient d'absorption, ou l'indice de réfraction (photoréfraction) [Zakery et Elliott 2003]. Ces phénomènes sont caractéristiques des chalcogénures amorphes de par leur flexibilité structurelle et aux états électroniques p qui forment la partie supérieure de leur bande de valence [Ganjoo et al. 2002].

Grâce aux propriétés mentionnées, les chalcogénures amorphes ont une grande importance dans les domaines de la conversion de fréquence, de la modulation et commutation tout-optique, de l'amplification paramétrique et Raman, ou des sources laser pour l'infrarouge moyen (lorsqu'ils sont dopés avec des ions de terres rares) [Frumar et al. 2003]. Parmi les différentes techniques de dépôt disponibles pour l'obtention de couches minces de chalcogénures amorphes (évaporation thermique sous vide, pulvérisation, spin-coating ou CVD – Chemical Vapor Deposition), la PLD est une des plus prometteuse, notamment par la possibilité qu'elle offre de fabriquer des films de composition moins usuelle et du transfert stoichiométrique de la cible au substrat.

Le système binaire arsénique – sélénium présente une des plus larges régions de vitrification parmi ces composés, ce qui permet la préparation de verres ou de couches minces avec une grande variété de structures et de propriétés. Afin d'accéder à une compréhension plus détaillée des processus impliqués dans le dépôt de couches minces As_xSe_{100-x} , nous avons entrepris une étude systématique sur le plasma créé par ablation laser à 532 nm. Bien que la plupart des applications PLD pour les chalcogénures utilisent des lasers UV excimères, quelques auteurs ont également employé des lasers Nd :YAG dans le domaine visible pour déposer, par exemple, des films d'As₂S₃ [Zakery et al. 2003].

VI.1.2 Investigations optiques

Le plasma produit par ablation à 532 nm des matériaux As_xSe_{100-x} (avec $x = 0, 40, 50, 57, 60$ et 70) a été étudié au Laboratoire PhLAM (les échantillons massifs ont été synthétisés par P. Nemeč, de l'Université de Pardubice, République Tchèque). Les échantillons ont été placés dans la chambre à vide sous incidence laser normale ; la

gamme d'énergies/impulsion étudiée a été de 10 mJ à 60 mJ, avec des mesures plus systématique à 50 mJ/ impulsion ($\sim 7 \text{ GW/cm}^2$).

Les premières investigations ont été réalisées par imagerie rapide ICCD afin d'avoir une vue préliminaire sur l'évolution du plasma dans son ensemble. La Figure VI.1 présente les séquences successives dans l'émission du plasma enregistrées (avec un temps d'intégration de 20 ns) par la camera ICCD à différents délais de l'impulsion laser. On remarque à nouveau le processus de fractionnement du plasma en deux structures, présent dans toutes nos études. En utilisant les séquences qui décrivent l'expansion du plasma (Figure VI.1), les vitesses mesurées dans leurs « centres de masse » (d'après la procédure déjà décrite) ont des valeurs de 1.8×10^4 pour la première structure et 4.6×10^3 m/s pour la deuxième [Focsa et al. 2009].

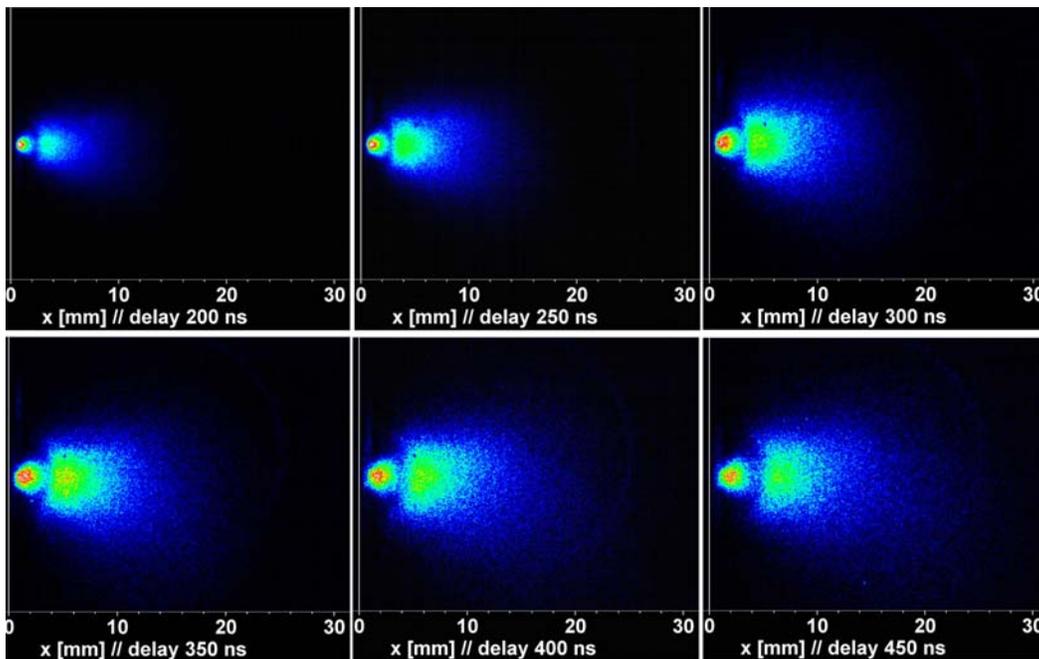


Figure VI.1 Evolution temporelle de l'émission globale du plasma produit par ablation laser (532 nm, 50 mJ/impulsion) d'un échantillon $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$.

Pour les mesures spectrales, dans une première étape nous avons utilisé un spectromètre Ocean Optics HR2000+ pour avoir une image simultanée de tout le spectre. Le détecteur CCD du spectromètre est synchronisé avec l'impulsion laser, et l'acquisition du spectre est réalisée avec un temps t 'intégration de 1 μs (suffisamment large pour

permettre la visualisation des toutes les espèces émises quelque soit l'évolution de leur concentration dans le plasma). Des signaux d'émission importants ont été observés dans la gamme spectrale 280-680 nm. Comme exemple, la Figure VI.2 montre la région du spectre entre 390 et 570 nm, avec l'attribution des raies en accord avec la base de données du NIST [Ralchenko et al. 2008]. Il faut noter que certaines raies n'ont pas pu être identifiées à partir de la base de données pour les transitions atomique ; celles-ci pourraient venir des transitions moléculaires ou des clusters. Le changement d'énergie de l'impulsion laser entre 10 et 60 mJ apporte seulement une augmentation en intensité du signal, sans que de nouvelles émissions apparaissent dans le spectre.

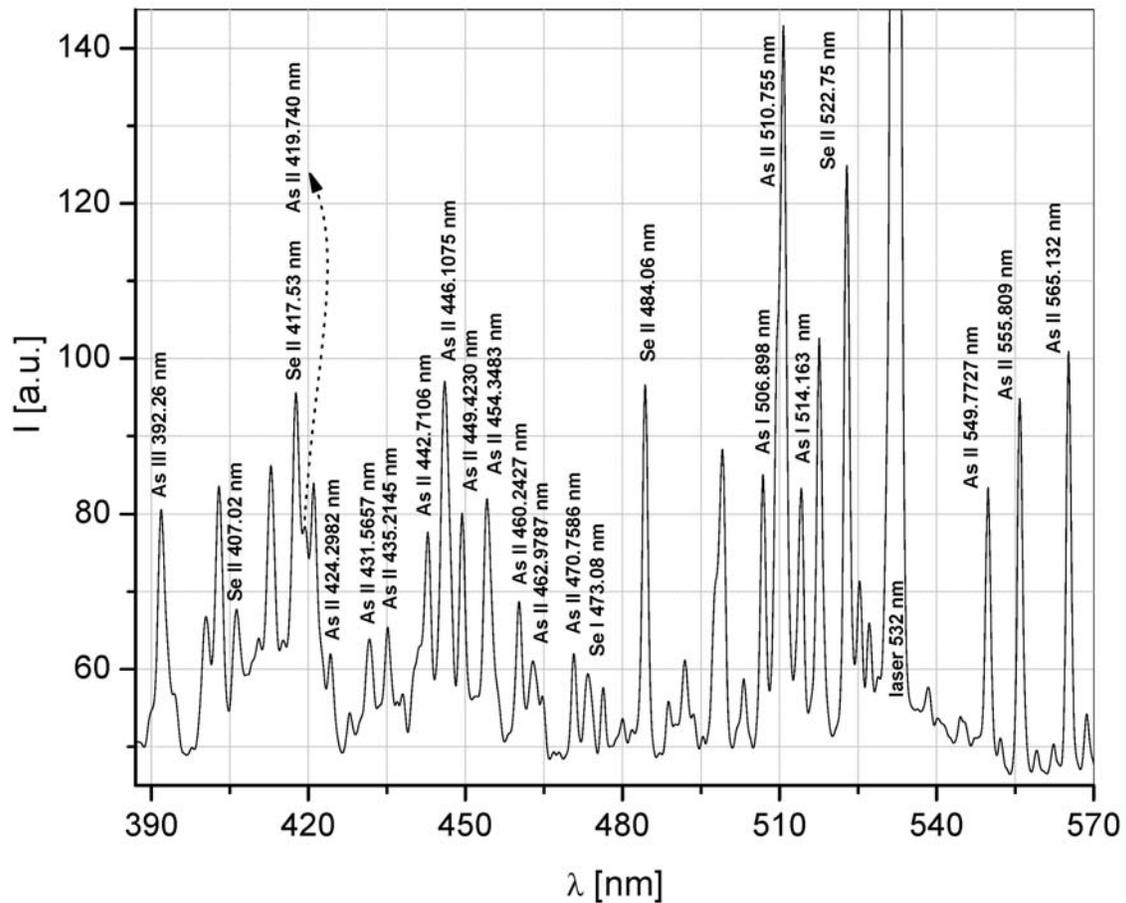


Figure VI.2 Spectre d'émission (enregistré avec le spectromètre Ocean Optics HR2000+, temps d'intégration 1 μ s) du plasma produit par ablation laser à 50 mJ / impulsion échantillon sur un échantillon d'As₄₀Se₆₀.

Dans un deuxième temps, afin de pouvoir distinguer les contributions individuelles à la dynamique du plasma, nous avons entrepris une étude spectroscopique résolue spatialement et temporellement. Le monochromateur Jobin-Yvon H25 (250 mm de distance focale) a été utilisé comme un filtre interférentiel passe-bande (1 nm de largeur) pour pouvoir sélectionner les raies spectrales d'As et Se. Comme on a vu dans la Figure IV.2, les contributions les plus importantes dans l'émission du plasma sont données par les ions (principalement les espèces avec le degré d'ionisation 1). Nous avons donc porté notre attention sur celles-ci, en sélectionnant sept raies spectrales (voir le Tableau VI.1) pour des investigations plus détaillées.

Tableau VI.1 Raies spectrales d'As et Se considérées pour investigation détaillé (les énergies associées sont données par rapport à l'état fondamental de l'espèce neutre).				
Espèce	λ (nm)	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)	Réf.
Se II	417,53	194 726	218 670	[Martin 1935]
Se II	484,06	175 412	196 064	[Martin 1935]
Se II	522,75	177 333	196 457	[Martin 1935]
As II	295,95	169 877	203 656	[Li and Andrew 1971]
As II	510,75	161 769	181 343	[Li and Andrew 1971]
As II	565,13	160 458	178 149	[Li and Andrew 1971]
As III	392,26	335 582	361 067	[Lang 1928]

Avec le monochromateur Jobin-Yvon opérant comme filtre, on a enregistré les traces temporelles des raies associés aux espèces d'As et Se à différentes distances z de surface de la cible. Le signal transitoire est enregistré par le photomultiplicateur (Hamamatsu S1722-02). En représentant les positions et les moments correspondant aux maxima d'intensité on obtient la vitesse d'expansion de l'espèce considérée. Par exemple, les vitesses des ions As⁺ et Se⁺ associés aux raies 565,13 nm et, respectivement, 522,75 nm sont présentées dans la Figure VI.3. Deux régions sont présentes dans cette figure : une première (étiquetée 1), qui s'étendent de la surface de la cible jusqu'à ~ 2 mm, et une deuxième (étiquetée 2) au-delà de 2 mm. Les vitesses dérivées pour la deuxième région (v_2) sont presque à égalité et en bon accord avec la vitesse moyenne de la structure « rapide » mise en évidence par la camera ICCD (Figure VI.1).

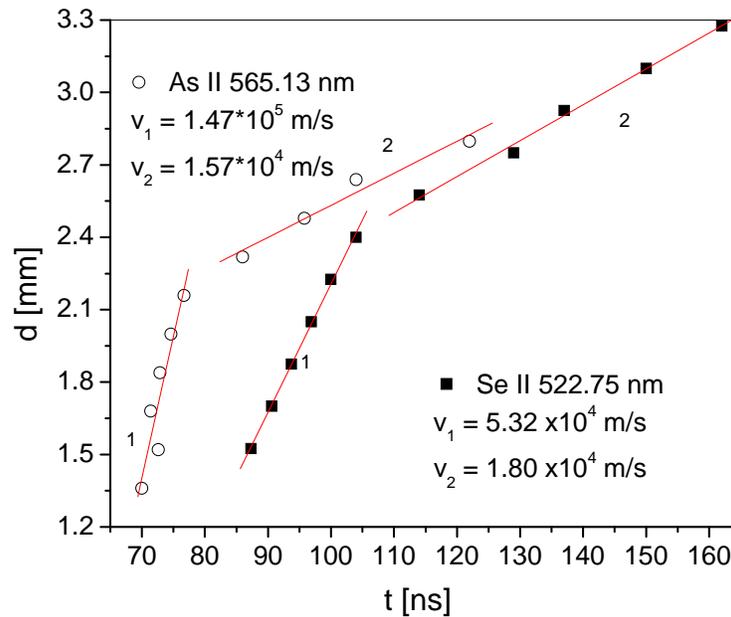


Figure VI.3 Vitesses d'expansion des ions As^+ et Se^+ dérivées à partir des évolutions temporelles et spatiales des raies 565,13 et, respectivement, 522,75 nm (échantillon $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, 50 mJ/impulsion).

Pour la première région (près de surface de la cible), les valeurs des vitesses correspondantes sont très différentes. Notons que des précautions devraient être prises quant à la signification physique de ces « vitesses », car certains aspects particuliers (des pentes pas constantes ou même négatives) ont été observés de raie à raie. Les particules éjectées sont accélérées en transformant leurs énergies thermiques en énergies cinétiques dans une distance comparable avec le diamètre du spot de focalisation du laser ($\sim 300 \mu\text{m}$), et puis dans la première région, celles-ci éprouvent une série de processus (collisions, dissociations de molécules et recombinaisons), qui dépendent tous des propriétés énergétiques de chaque espèce (voir Tableau VI.1). Ceci expliquerait le décalage observé dans la Figure VI.3 entre As^+ et Se^+ . Une fois que les particules ont atteint la limite de la première zone, la densité du gaz est devenue suffisamment faible pour qu'ils puissent continuer leur expansion à vitesse constante (sans collisions) dans la deuxième région.

Toutes les mesures présentées ci-dessus ont été faites en mode systématique sur des échantillons avec différentes compositions et certaines tendances intéressantes ont été

mises en évidence. Par exemple, dans la Figure VI.4 est présentée l'évolution de l'intensité maximale pour les raies As II 565,13 nm et Se II 522,75 nm en fonction du pourcentage x d'As dans le matériau cible. Dans le même graphe (côté droit de l'axe y) est représenté le temps nécessaire pour les deux espèces pour atteindre l'intensité d'émission maximale. Les deux espèces, As^+ et Se^+ affichent un minimum de l'intensité I_{max} pour $x \sim 60\%$, et ce minimum coïncide avec un maximum de t_{max} . Une explication pourrait être que pour les échantillons avec ce contenu particulier en As, l'éjection des clusters et des molécules serait favorisée par rapport à l'éjection des atomes individuels/ions (ce qui expliquerait aussi les raies non identifiées dans le spectre, voir la Figure VI.2). En outre, une partie des particules individuelles émettrices viendrait de la dissociation des clusters/molécules, ce qui se produirait sur une échelle de temps plus longue et expliquerait le maximum observé pour t_{max} à cette concentration.

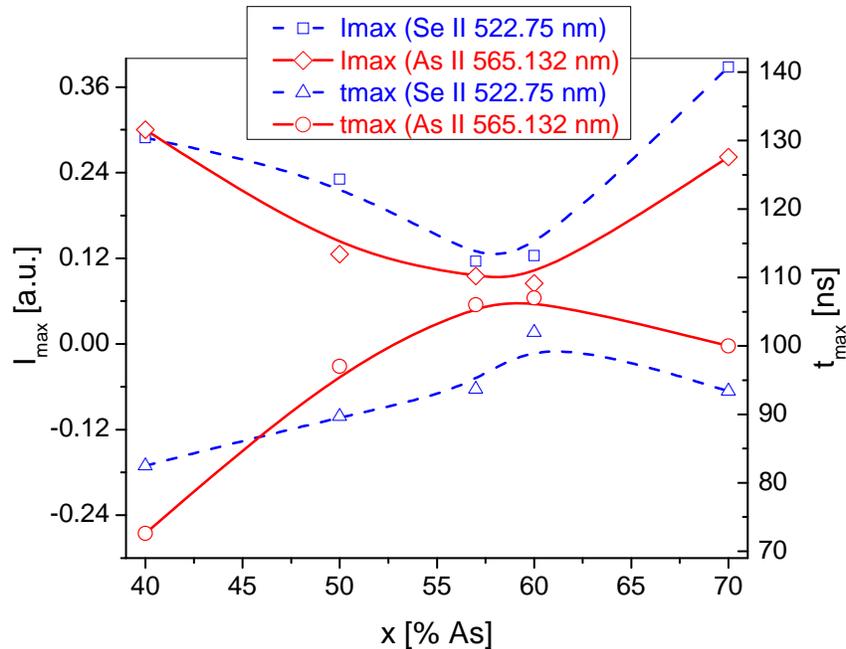


Figure VI.4 Intensité maximale et le temps nécessaire pour l'atteindre en fonction de pourcentage d'As dans le matériel cible (raies considérées : As II 565,13 nm et Se II 522,75 nm).

Notons que la présence des clusters As_4 , pyramides As_2Se_2 , As_3Se , et structures de type cage – comme As_4Se_3 , As_3Se_4 a été observée [Nemec et al. 2005] par des études

Raman sur des couches minces de chalcogénures obtenues par PLD sur des échantillons As_xSe_{100-x} , avec x dans la gamme 50–60%. En perspective, pour valider cette hypothèse des études complémentaires par spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) [Mihsan et al. 2005] sont envisagées afin de permettre une identification directe des diverses structures moléculaires éjectées lors du processus d'ablation laser.

VI.1.3 Etude par sonde Langmuir du plasma produit par ablation de chalcogénures. Courant ionique de saturation

Quelques essais préliminaires ont été également effectués à l'aide d'une sonde cylindrique de Langmuir (acier inoxydable avec 0.8 mm en diamètre, 5 mm de longueur, surface active 0.043 mm^2 , polarisée à -30 V par une source de tension stabilisée [Gurlui et al. 2006a,b]) utilisée dans le mode temps de vol (TOF), afin d'étudier la composante ionique du plasma en enregistrant le courant de saturation. Nous avons enregistré les traces temporelles du courant ionique à différentes distances de la cible dans la direction d'expansion (Figure VI.5a). La présence de deux structures dans le plasma (mise en évidence par imagerie rapide et spectroscopie optique d'émission) semble à première vue être confirmée par le courant collecté par la sonde cylindrique. Le signal TOF présente deux pics de courant ce qui suggère l'existence dans le plasma de deux groupes de particules positivement chargées. Le premier pic est plus intense et très court en durée par rapport au deuxième moins intense et avec un taux de décroissance beaucoup plus lent. En prenant les valeurs maximales correspondant aux pics de courant en fonction de la distance on peut déterminer les vitesses associées (Figure VI.5b) : le premier groupe d'ions qui sont collectés par la sonde a une vitesse d'environ 10^5 m/s et le deuxième groupe arrive avec une vitesse de $\sim 10^4 \text{ m/s}$.

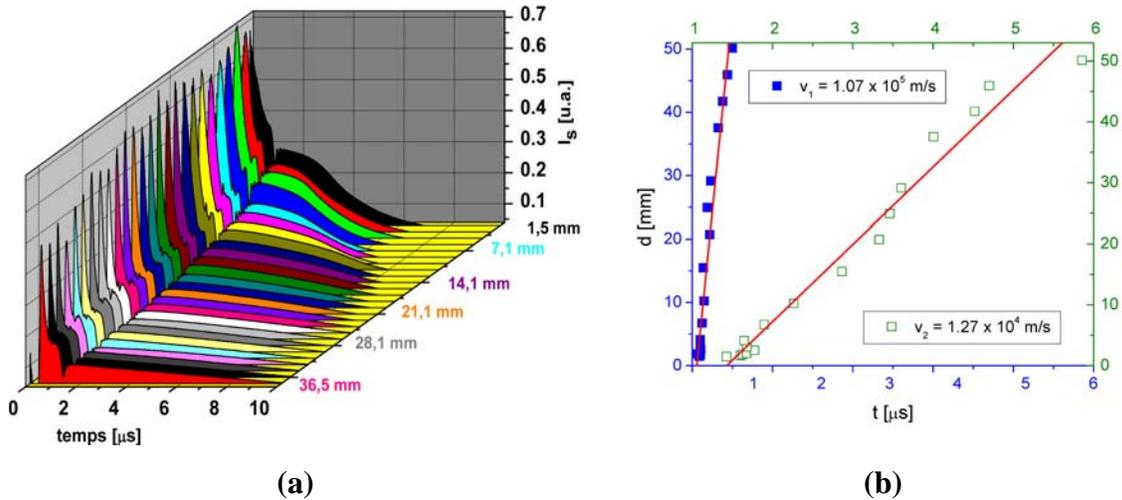


Figure VI.5 (a) Evolution temporelle du courant ionique de saturation en fonction de la distance et (b) les vitesses dérivées pour les deux groupes d'ions. Echantillon $As_{60}Se_{40}$, énergie du laser 50 mJ/impulsion.

Les valeurs obtenues sont différentes de celles dérivées des mesures optiques (pour le centre de masse des deux structures) avec presque un ordre de grandeur. Même en considérant les vitesses de front de plume en émission ($\sim 5,8 \times 10^4$ m/s pour la structure rapide), ces différences persistent. Ce décalage reste pour l'instant inexpliqué. On peut spéculer sur le rôle de l'émission électronique secondaire induite au niveau de la sonde par les ions très énergétiques. Cependant, d'autres études sont nécessaires, en balayant une gamme plus importante de fluences laser, afin de vérifier cette hypothèse.

VI.2 Investigations électriques (sonde de Langmuir) du plasma produit par ablation de matériaux ferromagnétiques

L'utilisation des sondes de Langmuir représente un moyen séduisant pour obtenir rapidement et à faible coût des informations absolues sur les paramètres du plasma : les densités électronique et ionique N_e , N_i , la température des électrons, T_e , le potentiel du plasma V_p , et la vitesse d'expansion des espèces. Nous avons appliqué cette méthode dans le cadre d'une série d'expériences réalisées à l'Université « Al. I. Cuza » de Iasi sur l'ablation de matériaux ferromagnétiques (FeCuNbSiB). La motivation de cette étude réside à nouveau dans la caractérisation de la méthode PLD utilisée dans le groupe de Iasi pour l'obtention des films ferromagnétiques amorphes [Dobromir et al. 2007].

Le plasma investigué a été produit par ablation laser à incidence de 45° à l'aide d'un faisceau laser excimère XeCl (308 nm, 20 ns). La surface du spot laser a été de 0.045 cm^2 sur une cible amorphe de $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (matériau fabriqué par trempe sur roue à Institut de Physique Technique de Iasi, Roumanie). La gamme de fluences laser a été de $0,4 - 1,4 \text{ J/cm}^2$ pour un domaine d'énergies/impulsion de 20 à 70 mJ. Les mêmes conditions ont été utilisées pour l'obtention de films ferromagnétiques amorphes par [Dobromir et al. 2007].

Les évolutions temporelles de la température et de la densité électronique ont été obtenues en appliquant la technique de la sonde Langmuir dans le mode de construction de la caractéristique I-V (voir Chapitre III). La détermination des paramètres du plasma (température et densité électroniques) a été faite en conformité avec la théorie de [Koopman 1971, Segall et Koopman 1973, Hershkowitz 1989] présentée dans le Chapitre II.

Une sonde cylindrique avec une surface active de 0.085 cm^2 , a été placée comme dans la figure VI.6, sur la normale à la cible à une distance de 3 cm. La sonde a été polarisée de -17 V à 15 V, pour recueillir un signal prépondérant électronique vers les potentiels électriques positifs et prépondérant ionique vers les potentiels électriques négatifs, en rejetant les ions et, respectivement, les électrons.

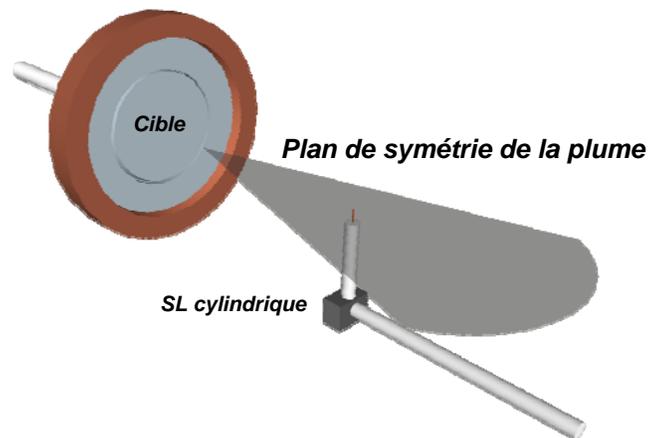


Figure VI.6 Schéma de l'orientation de la sonde dans le plasma.

Pour pouvoir déterminer la température et la densité électronique les traces temporelles du courant de sonde sont enregistrées pour différents potentiels de

polarisation dans gamme $-17 \div +15$ V (Figure VI.7a). Pour des valeurs de tension négatives le courant collecté par la sonde est dû principalement aux ions. Mais en passant vers des potentiels positifs (0,2 - 0,4 V) les électrons sont de plus en plus collectés jusqu'à la tension de 0,6 V où le flux des ions est égal avec le flux d'électrons et le courant collecté devient nul. Ce potentiel s'appelle potentiel flottant (V_f). Au-delà du potentiel flottant le courant collecté se compose essentiellement d'un signal d'électrons superposé au signal dû aux ions (la plupart des ions ont une énergie cinétique supérieure au potentiel appliqué sur la sonde).

A partir des traces temporelles enregistrées pour chaque tension de polarisation, on construit à chaque instant de l'expansion du plasma une caractéristique courant – tension (voir Figure VI.7b) en suivant la procédure de construction présentée dans le Chapitre III. Le potentiel du plasma est déterminé par la même procédure (voir Figure III.11b).

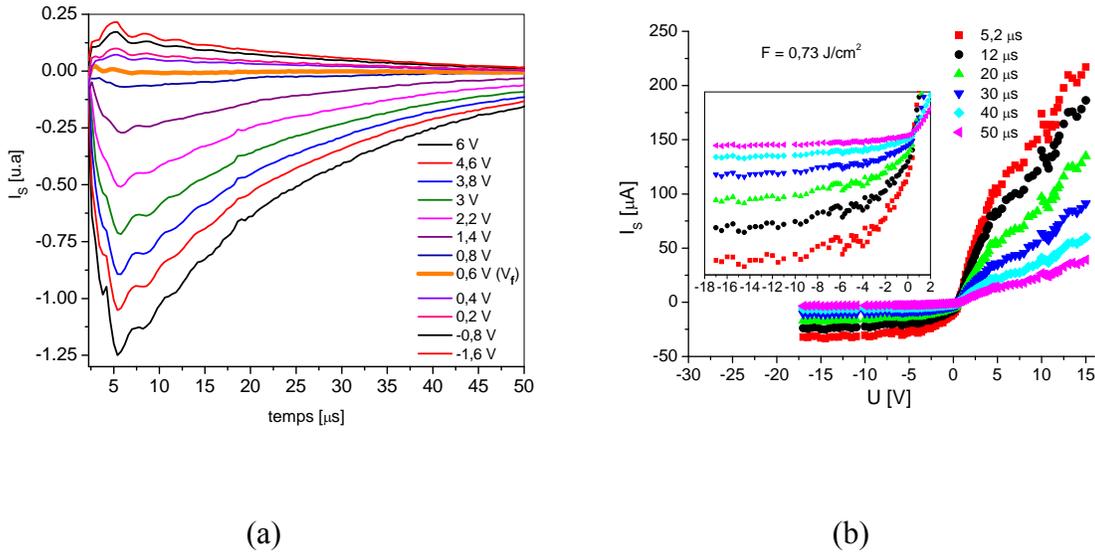


Figure VI.7 Description du plasma produit par ablation laser ($F = 0,73$ J/cm²) de $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$, en expansion à 3 cm de la cible, par : (a) les traces temporelles du courant collecté et (b) les caractéristiques I-V à différents délais.

En ajustant la portion exponentielle des caractéristiques I-V selon l'équation (II.23) on obtient deux températures électroniques (i.e. la courbe expérimentale est en fait une somme de deux exponentielles). Ces températures correspondent à l'existence de

deux groupes d'électrons: « thermalisés » et « énergétiques ». Les résultats obtenus pour deux valeurs de la fluence laser, 0.73 et 1.24 J/cm², sont présentés dans la Figure VI.8.

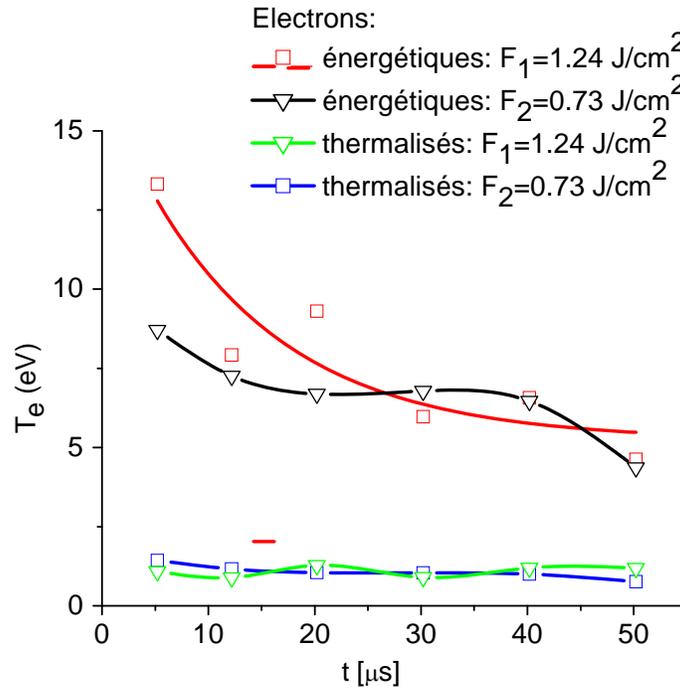


Figure VI.8 Evolutions temporelles de la température des deux groupes d'électrons à 3 cm de la surface de la cible pour deux fluences laser (0.73 et 1.24 J/cm²).

On remarque que la température des électrons « thermalisés » a une évolution temporelle presque constante (autour de la valeur ~ 1 eV) et ne semble pas être sensible à la fluence laser, alors que la température des électrons « énergétiques » décroît avec temps et avec la fluence laser (du moins pour des délais inférieurs à ~ 20 μs).

En connaissant l'évolution de la température, on peut déduire le profil temporel de la densité (voir paragraphe II.5.2). La Figure VI.9 présente ces profils pour les deux groupes d'électrons identifiés et pour les deux fluences laser utilisées. La densité des électrons énergétiques ($\cong 10$ eV) est inférieure à la densité des électrons thermalisés ($\cong 1$ eV), ce qui peut être expliqué par le confinement réalisé par le potentiel positif mesuré du plasma, $\cong 2$ V. Par ailleurs, l'énergie du laser semble avoir une influence plus forte sur les électrons énergétiques que sur les électrons thermalisés.

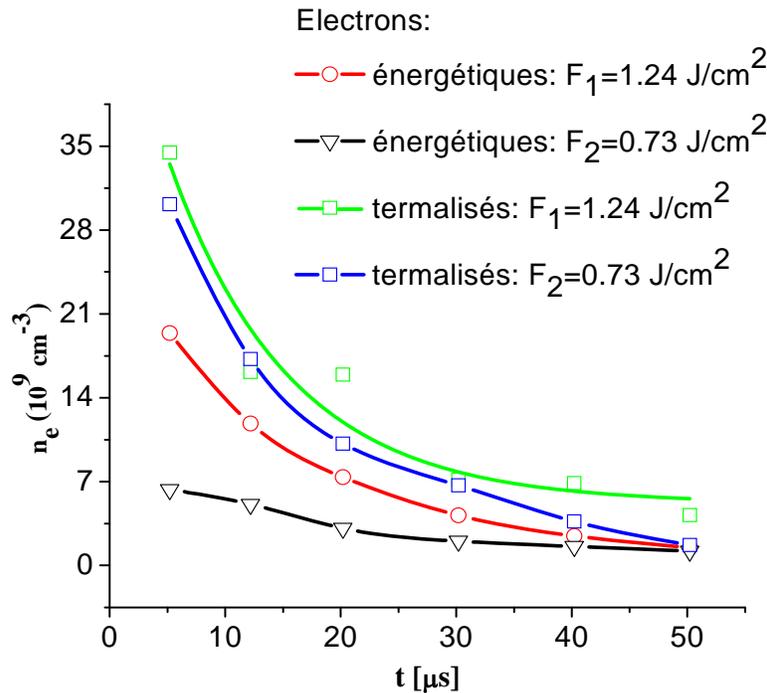


Figure VI.9 Evolutions temporelles de la densité des deux groupes d'électrons à 3 cm de la surface de la cible (pour 1.24 et 0.73 J/cm²).

VI.3 Conclusions et perspectives

Nous avons décrit dans ce chapitre quelques expériences effectués sur des matériaux présentant un fort potentiel technologique. Ces expériences ont été effectuées par des techniques optiques et/ou électriques. Les méthodes optiques ont à nouveau mis en évidence le phénomène de fragmentation du plasma dans le cas des verres chalcogénures. Un effet intéressant lié à la composition de l'échantillon a été observé. L'hypothèse émise quant à son origine reste à confirmer par des expériences futures en spectrométrie de masse. Les mesures par sonde Langmuir ont également mis en évidence la présence de deux groupes de particules chargées. Cependant, des efforts restent encore à faire afin d'arriver à une interprétation cohérente des deux approches, optique et électrique.

Les investigations électriques effectuées à Iasi sur la composante électronique des plasmas créés par ablation de matériaux ferromagnétiques ont permis de mettre en évidence la présence de deux groupes d'électrons et de déterminer les évolutions temporelles de leurs températures et densités. Ces études devraient se poursuivre dans le groupe de Iasi, étant motivées par l'intérêt dans le dépôt de couches minces ferromagnétiques amorphes par la technique PLD.

Chapitre VII

Conclusions et perspectives

Le parcours partagé entre deux laboratoires dans la réalisation d'une thèse en cotutelle a imposé la mise au point de deux dispositifs expérimentaux dans nos efforts de réaliser un tableau le plus complet possible sur la dynamique du plasma produit par ablation laser. Ainsi, dans le cadre du Laboratoire PhLAM a été mis en place un dispositif permettant de déterminer l'évolution temporelle et spatiale du plasma produit par ablation laser de divers matériaux cible par des techniques optiques (imagerie rapide ICCD, spectroscopie optique d'émission) et électriques (sonde de Langmuir dans *le mode temps de vol*). L'autre partie des travaux a été réalisée dans le laboratoire de l'UAIC avec des techniques d'investigation complémentaires comme l'absorption laser ou la sonde de Langmuir dans le mode de construction de la caractéristique courant – tension.

Les travaux entrepris au cours de la thèse ont permis d'étudier le comportement des plasmas créés par ablation laser de différentes cible (aluminium et cuivre, céramiques, chalcogénures et ferromagnétiques) à basse pression. Dans un premier temps, l'étude du plasma produit sur matériaux de structure simple (comme aluminium et cuivre) a été réalisée, pour servir comme étalon dans les investigations poursuivies ultérieurement sur des plasmas produits par ablation de matériaux complexes (céramiques, calchogénures, ferromagnétiques).

Dans la gamme des fluences laser élevés qu'on a utilisées, deux structures énergétiques ont été observées dans le plasma produit à l'impact impulsion laser – cible. Cette caractéristique s'est révélée être générale, car elle a été retrouvée pour tous les matériaux étudiés. La technique d'investigation par imagerie rapide a permis de visualiser l'expansion du plasma et de déterminer les vitesses de chaque structure. La composition de chaque structure a été identifiée grâce à l'étude par spectroscopie optique d'émission résolue en temps et espace. Les résultats obtenues nous ont permis finalement de proposer un scénario sur l'apparition de ceux structures. La première, plus énergétique, est composée notamment d'ions (généralement avec des vitesses de 10^4 m/s) et sa

formation est attribuée à un mécanisme coulombien (répulsion électrostatiques entre les charges positives près de la zone d'impact laser – cible, créées par l'extraction primaire des électrons). La génération de la deuxième structure est attribuée à un mécanisme thermique caractéristique de l'ablation laser en régime nanoseconde. En outre, l'apparition des deux structures énergétiques de plasma se révèle être un processus qui dépend de la fluence laser. Les mesures expérimentales entreprises par imagerie ont établi un seuil de fluence laser de l'ordre de quelques mJ/impulsion au delà duquel le plasma est divisé en deux régions avec des dynamiques distinctes. Cette même technique nous a permis de mettre en évidence deux régimes d'expansion caractéristiques : unidimensionnelle (au début de l'expansion, à faible fluence laser le gradient de densité est surtout orienté en direction normale à la surface) et tridimensionnelle (pour des fluences laser et des temps d'expansion plus élevés).

La spectroscopie d'émission optique résolue spatialement et temporellement nous a permis d'étudier individuellement les espèces excitées présentes dans le plasma. Les résultats les plus importants ont été la mise en évidence d'une variation de la vitesse d'expansion avec le degré d'ionisation, la détermination de la température d'excitation par la méthode des intensités relatives, ou bien la mise en évidence d'un effet de composition par l'analyse des raies spectrales émises par le plasma produit par ablation des matériaux calchogéniques, effet confirmé par les mesures électriques avec sonde de Langmuir en enregistrant le courant ionique de saturation.

L'application d'une technique d'investigation complémentaire comme la sonde de Langmuir a apporté des informations sur le plasma de son côté électronique (notamment par les études entreprises à Iasi). Ainsi, les évolutions temporelles de la température et de la densité électronique ont été obtenues avec la sonde de Langmuir dans le mode de construction de la caractéristique courant-tension. Également à Iasi, l'investigation de la composante neutre du plasma d'aluminium a été entreprise par absorption laser.

Tous ces travaux ont été les « premiers pas » vers la mise en place de dispositifs expérimentaux complexes pour la caractérisation la plus complète possible du processus d'ablation laser à travers le plasma généré. Bien que ces premières études nous ont permis quelques avancées dans la compréhension de ce processus complexe, elles ont aussi révélé le besoin de mettre en pratique (simultanément sur la même expérience) des

techniques d'investigation complémentaires (par exemple, spectrométrie de masse à temps de vol MS – TOF ou fluorescence induite par laser LIF) pour avoir une image complète (avec des points de validation) sur la dynamique du plasma produit par laser. Ces techniques sont en cours d'installation sur un nouveau dispositif expérimental développé par l'équipe du PhLAM, autour d'une nouvelle chambre à vide prévue de 19 accès optiques, qui va accueillir un spectromètre à temps de vol en cours d'acquisition, ainsi que toutes les techniques optiques énumérées ci-dessus (et bien d'autres, comme la réflectométrie en temps réel). J'ai eu la chance de participer vers la fin de ma thèse à la définition des besoins de ce dispositif expérimental complexe, et j'espère garder le contact avec l'équipe dans les mois et les années à venir, lorsque ces idées seront mises en œuvre (dans le cadre de la thèse de Gloria Pompilian) et qu'elles produiront, je n'en doute pas, des résultats très excitants.

Enfin, une autre perspective très intéressante pour ces travaux est l'utilisation du nouveau laser femtoseconde disponible depuis peu au Laboratoire PhLAM. Quelques essais très prometteurs ont déjà été effectués, dans le cadre du stage de master de C. Aniculaesei, sur des matériaux complexes. Bien que ces résultats n'aient pas été détaillés dans cette thèse, ils ont montré une dynamique bien différente de celle observée en régime nanoseconde. Ces nouveaux développements expérimentaux (ainsi que d'autres à venir, par exemple l'acquisition par le laboratoire d'une streak caméra) seront autant d'opportunités pour l'application et l'extension, au niveau fondamental, des techniques mises en œuvre dans cette première thèse.

Au niveau appliqué, la poursuite des travaux de l'équipe ANATRAC dans le cadre du GdR « Propulsion par Plasma dans l'Espace », notamment par les campagnes de mesures effectuées sur le moyens national d'essai PIVOINE à Orléans, sera un champ d'utilisation important de ces techniques dans les années à venir, avec des perspectives très intéressantes pour une meilleure compréhension du phénomène d'érosion des céramiques des moteurs à effet Hall. Ainsi, une idée intéressante qui sera mise en œuvre lors de la prochaine campagne de mesure (janvier-février 2010) est la quantification de l'émission optique en fonction du taux d'érosion (en relation avec la méthode actinométrie utilisée actuellement), c'est-à-dire l'utilisation synchronisée des méthodes

optiques, profilométriques (pour la mesure du cratère d'ablation) et électriques (pour la mesure de la variation du courant de décharge).

Toujours au niveau appliqué, la poursuite des travaux sur les verres chalcogénures en collaboration avec l'Université de Pardubice (République Tchèque) vise l'étude de matériaux de compositions nouvelles (e.g. GeSb_xTe_y , GaLaS). Dans ce cadre la mise en œuvre de la technique de spectrométrie de masse à temps de vol (couplée aux diagnostics optiques) semble cruciale. D'autre part, la collaboration avec l'Université « Al. I. Cuza » de Iasi va se poursuivre, tant au niveau fondamental qu'au niveau appliqué, notamment sur l'étude de matériaux nouveaux (e.g. ferrites) pour le dépôt par PLD. Ainsi, l'équipe du PhLAM accueillera une doctorante de l'UAIC pour cinq mois en 2010, ce qui sera l'occasion de nouveaux développements expérimentaux (par exemple, mise en œuvre de la PLD par l'ajout d'un substrat régulé en température). Les travaux initiés dans cette thèse trouveront ainsi une continuité et des perspectives d'application intéressantes bien au-delà de son terme.

Publications pendant la thèse

Articles ISI

- 1 **C. Ursu**, G. O. Pompilian, S. Gurlui, P. Nica, M. Agop, M. Dudeck and C. Focsa, “Al₂O₃ ceramics under high-fluence irradiation: plasma plume dynamics through space- and time-resolved optical emission spectroscopy”, Appl. Phys. A, 2009 (submitted).
- 2 P. Nica, M. Agop, S. Gurlui, **C. Ursu** and C. Focsa, “Laser ablation plasma dynamics: fractal hydrodynamic model and oscillatory behavior”, Appl. Phys. A, 2009 (submitted).
- 3 **C. Ursu**, S. Gurlui, C. Focsa, G. Popa, “Space- and time-resolved optical diagnosis for the study of laser ablation”, Nucl. Instr. and Meth. B, 267, 446 (2009).
- 4 C. Focsa, P. Nemeč, M. Ziskind, **C. Ursu**, S. Gurlui, V. Nazabal, “Laser ablation of As_xSe_{100-x} chalcogenide glasses: Plume investigations”, Appl. Surf. Sci., 255, 5307 (2009).
- 5 C. Focsa, M. Ziskind, **C. Ursu**, S. Gurlui, D. Pagnon, S. Pellerin, N. Pellerin, M. Dudeck, “Laser - BNSiO₂ Ceramics Interaction: Simulation of the Energy Deposition on Dielectric Wall Surfaces in Hall Thrusters”, J. Optoelectron. Adv. Mater., 10, 2380 (2008).

Articles non-ISI

- 1 I. Mihaila, **C. Ursu**, A. Gegiuc, G. Popa: “Diagnostics of plasma plume produced by laser ablation using ICCD Imaging and transient probe technique”, J. Phys.: Conf. Ser. (in press).

Présentations orales

- 1 **C. Ursu**, S. Gurlui, G. Popa, M. Ziskind, C. Focsa, *Combined optical/electrical investigations on the dynamics of laser ablation plasma plumes*, 9th International Balkan Workshop on Applied Physics, July 7-9, 2008, Constanta, Romania.
- 2 C. Focsa, P. Nemeč, M. Ziskind, **C. Ursu**, S. Gurlui, V. Nazabal, *Laser Ablation of As_xSe_{100-x} Chalcogenide Glasses: Plume Investigations*, E-MRS Spring Meeting, Symposium B: Laser and plasma in micro- and nano-scale materials processing and diagnostics, May 26 - 30, 2008, Strasbourg, France.

Posters

- 1 **C. Ursu**, S. Gurlui, O. Pompilian, C. Lungu, M. Agop, P. Nica and C. Focsa, *Ceramics under high fluence irradiation: plasma plume dynamics through space- and time-resolved optical emission spectroscopy*, 10th International Conference on Laser Ablation, November 22-27, 2009, Singapore.
- 2 C. Focsa, S. Gurlui, **C. Ursu**, M. Agop and P. Nica, *Laser ablation plasma dynamics: fractal hydrodynamic model and oscillatory behavior*, 10th International Conference on Laser Ablation, November 22-27, 2009, Singapore.
- 3 **C. Ursu**, O. Pompilian, S. Gurlui, M. Ziskind, C. Focsa and G. Popa, *High-fluence laser ablation plasma diagnosis by optical and electrical methods*, Light at Extreme Intensities, October 16 - 21, 2009, Brasov, Romania.
- 4 **C. Ursu**, S. Gurlui, C. Focsa, G. Popa, *Space- and time-resolved optical diagnosis for the study of laser ablation plasma dynamics*, 4th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, June 18-20, 2008, Cluj-Napoca, Romania.
- 5 **C. Ursu**, S. Gurlui, C. Focsa, G. Popa, *Space- and time-resolved optical diagnosis for the study of laser ablation plasma dynamics*, 4th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, June 18-20, 2008, Cluj-Napoca, Romania.
- 6 **C. Ursu**, S. Gurlui, M. Ziskind, C. Focsa, P. Nemeč, V. Nazabal, *Plasma plume dynamics in pulsed laser deposition of As_xSe_{1-x} chalcogenide glasses*, 9th International Balkan Workshop on Applied Physics, July 7-9, 2008, Constanta, Romania.
- 7 C. Focsa, M. Ziskind, **C. Ursu**, S. Gurlui, D. Pagnon, S. Pellerin, N. Pellerin and M. Dudeck, *Laser - $BnSiO_2$ ceramics interaction: simulation of the energy deposition on dielectric wall surfaces in Hall Thrusters*, International Conference on Fundamental and Applied Research in Physics, October 25-28, 2007, Iasi, Romania.
- 8 **C. Ursu**, S. Gurlui, M. Ziskind, G. Popa, C. Focsa, *Time- and space- rezolved optical emission spectroscopy in high-fluence laser ablation plasma plumes*, 8th International Balcanic Conference in Applied Physics (IBWAP), 5-7 iulie 2007, Constanta, Romania.
- 9 **C. Ursu**, M. Dobromir, V. Pohoatã, M. Neagu, G. Popa, *Electrical diagnosis of the laser plasma plume during the deposition of the magnetic amorphous thin films*, 5th International Conference on Global Research and Education (inter-Academica), 25-28 September 2006, Iasi, Romania.
- 10 **C. Ursu**, M. Dobromir, R. Cazan, V. Pohoatã, M. Neagu, H. Chiriac, G. Popa, *Laser ablation of Fe-based amorphous thin films*, 18th European Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases (ESCAMIG XVIII), 12-16 July 2006, Lecce, Italy.
- 11 M. Dobromir, M. Neagu, V. Pohoata, R. Cazan, **C. Ursu**, Gh. Popa, *Ellipsometric and magnetic properties of amorphous Fe-Cu-Nb-Si-B thin films produced by laser ablation*, 14th National Conference on Physics, 13-17 September 2005, Bucharest, Romania.
- 12 M. Dobromir, M. Neagu, G. Popa, V. Pohoata, R. Cazan, **C. Ursu**, H. Chiriac, *Pulsed Laser Deposition of Fe-based Amorphous Magnetic Thin Films*, 13th Conference on Plasma Physics-Application, 26-29 October 2005, Iasi, Roumanie.
- 13 **C. Ursu**, R. Cazan, V. Pohoata, Gh. Popa, *Probe diagnosis of laser produced plasma*, 13th Conference on Plasma Physics-Application, 26-29 October 2005, Iasi, Roumanie.

Table des figures

I.1	Description de la région d'interaction laser – cible [Zang et al. 2001]	8
II.1	Le principe d'amplification d'une galette de microcanaux (MCP)	13
II.2	Schéma d'un arrangement expérimental typique pour des investigations spectroscopiques du plasma produit par ablation laser [Amoruso et al. 1999]	15
II.3	Profils de la raie 281.6 nm (Al II) obtenus à différents délais de l'impulsion laser (50, 200, 500, 1000, 2000 et 3000 μ s) [Sabsabi and Cielo 1995]	22
II.4	Schéma de principe de la technique de fluorescence induite par laser	27
II.5	Signal TOF mesuré par LIF pour les atomes de Ti dans l'état fondamental [Hermann et al. 1995]	28
II.6	La formation de la gaine de plasma au voisinage de la paroi [Popa and Sârghi 2000]	30
II.7	Caractéristique courant - tension (I-V) typique : A région de saturation électronique, B région de retard des électrons et C région de saturation ionique	33
III.1	Image du dispositif expérimental mis en place au laboratoire PhLAM pour les études d'imagerie rapide ICCD, spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement, et sonde de Langmuir en mode temps de vol	36
III.2	Schéma de l'arrangement expérimental pour les mesures optiques (spectroscopie d'émission et imagerie rapide)	37
III.3	Système d'atténuation et de séparation des harmoniques	37
III.4	a) Image typique de la plume d'expansion obtenue par la technique d'imagerie ICCD rapide ; b) Calibration des images bidimensionnelles par rapport aux dimensions du porte-échantillon (logiciel WinSpec/32)	39
III.5	Réponse temporelle du photomultiplicateur à une raie d'émission d'Al ⁺⁺ située à 414,99 nm	41
III.6	Schéma d'acquisition du spectre d'émission par le monochromateur, le photomultiplicateur et l'oscilloscope	41
III.7	Schéma optique du monochromateur Acton 2500i	42
III.8	Schéma électrique de la sonde de Langmuir utilisée dans le mode d'opération temps de vol (SL-TOF)	43
III.9	Image du laboratoire (UAIC Roumanie) montrant l'arrangement expérimental avec le laser d'ablation (bleu) à l'incidence de 45° sur la surface de la cible	44
III.10	Trace temporelle du courant collecté par la sonde à 30 mm de la cible pour une tension de polarisation électrique de +12 V	46
III.11	Analyse de la trace I-V obtenue à 5,2 μ s de l'impulsion laser et à 30 mm de la cible: (a) caractéristiques courant – tension obtenues avec zoom autour du potentiel du plasma, et (b) représentation semi-logarithmique (détermination du potentiel du plasma)	47
III.12	Schéma de l'arrangement expérimental pour les mesures d'absorption par diode laser	49
IV.1	Evolution temporelle de l'émission d'un plasma transitoire produit par ablation laser (50 mJ/pulse) d'une cible d'Al, enregistrée par la caméra ICCD avec un temps d'exposition de 20 ns	53
IV.2	a) Visualisation des régions les plus intenses de la plume : représentation du profil axial et détermination des centres de masse et des fronts des deux structures ; b) Profils radiaux	54
IV.3	Détermination des vitesses d'expansion pour les deux structures.	55
IV.4	Spectre d'émission pour une tranche de plasma de 1 mm de largeur (à 1 mm de la cible). L'énergie de l'impulsion laser est de 40 mJ, le temps d'intégration de la caméra est de 2 μ s. En insert : zoom sur la raie à 394,40 nm	57
IV.5	Profils TOF d'émission pour sept raies spectrales, enregistrés à 3 mm de la surface de la cible (les intensités des neutres ont été multipliées par 3 pour plus de visibilité)	58
IV.6	Vitesses de différentes espèces obtenues par la représentation de la distance pour laquelle la raie a été enregistrée en fonction de l'instant correspondant au maximum du signal	59
IV.7	Evolutions temporelles de la température d'excitation à différentes distances par rapport à la surface de la cible	62
IV.8	Profil spatial de la température maximum d'excitation	63
IV.9	Images bidimensionnelles du plasma de cuivre à différentes énergies (1, 5 et 45 mJ/impulsion) pour des délais de 350 et 500 ns	64

IV.10	Vitesses axiales et radiales des deux structures du plasma de Cu créé par ablation laser à 45 mJ/impulsion	65
IV.11	Spectre d'émission du plasma de cuivre à 45 mJ/impulsion	66
IV.12	Vitesses d'expansion des espèces détectées en émission. Chaque droite regroupe la contribution de plusieurs raies spectrales	67
IV.13	Evolution temporelle de différents signaux : de bas en haut, pulse laser, émission du plasma, intensité mesurée par la photodiode rapide, intensité de la diode laser transmise à travers le plasma, et absorbance à 394,40 nm	69
IV.14	(a) Profils temporels de l'absorbance à différentes longueurs d'onde et (b) les profils spectraux de la raie d'absorption dérivés à différents délais, à 0,5 mm de la surface de la cible	70
IV.15	(a) Absorbance des atomes neutres d'Al autour de 394,4 nm à 2,5, 4,5, 6,5 et 8,5 mm de la surface de la cible ; b) Profils spectraux dérivés	71
IV.16	(a) Evolution spatio-temporelle de l'absorbance des atomes neutres d'Al dans leur état fondamental ; b) Vitesses d'expansion dérivées	72
IV.17	Evolutions spatio-temporelles de la densité des atomes neutres d'Al (dans l'état fondamental) présents dans la deuxième structure du plasma	73
IV.18	(a) Fit gaussien d'un profil d'absorption enregistré à 0,5 mm de la cible et à 2,4 μ s de l'impulsion laser. (b) Evolution temporelle de la température des atomes neutres d'Al à 0,5 mm de surface de la cible	74
IV.19	Cratère généré par ablation laser à 532 nm d'un échantillon d'aluminium. Paramètres d'ablation : 20 mJ/impulsion, N = 50 impulsions	75
IV.20	Dépendance du taux d'ablation en fonction du nombre de tirs laser pour différentes énergies par impulsion	76
V.1	Traces d'impact laser sur un échantillon de BNSiO ₂ pour différentes fluences laser et différents temps d'irradiation	80
V.2	Mesures par profilométrie des cratères créés par ablation laser sur un échantillon de BNSiO ₂ . Pour chaque expérience ont été utilisées 100 impulsions laser à 532 nm	81
V.3	Évolution du taux d'ablation avec la fluence laser	82
V.4	Images obtenues au microscope électronique à balayage sur une zone irradiée (a) par rapport à une zone de référence (non-irradiée) de la surface de l'échantillon (b)	82
V.5	Image en microscopie électronique à balayage d'un échantillon de BNSiO ₂ bombardé par des ions énergétiques de Xe [Ustarroz et al. 2007]	83
V.6	Images du plasma obtenu par ablation laser du BNSiO ₂ à 532 nm	84
V.7	Détermination des vitesses d'expansion axiale du front et du centre de masse et de la vitesse radiale pour la première structure du plasma créé par ablation laser à 355 nm sur BNSiO ₂	85
V.8	Spectre d'émission du plasma créé par ablation laser (532 nm, 50 mJ/ impulsion) du BNSiO ₂ , enregistré à une distance de 0.5 mm de la cible	86
V.9	(a) Evolution spatio-temporelle de l'intensité de l'émission à 250 nm (chaque profil temporel est obtenu pour une moyenne sur 50 tirs laser de 200mJ/impulsion); (b) vitesse d'expansion des espèces B I	86
V.10	Image de l'arrangement expérimental utilisé pour l'irradiation par laser continu et valeurs des paramètres utilisés pour la caméra thermique	88
V.11	Evolution temporelle de la température maximum atteinte par la cible pendant l'irradiation laser pour deux distances cible - lentille, 6 cm et 5 cm, à 60 W	89
V.12	Variation de la température maximum sur la surface de la cible irradiée. avec différentes puissances laser (11, 20, 40, 60 et 80 W) pour différentes durées d'irradiation (30, 60, 90, 120 et 180 s). (d = 5 cm)	90
V.13	Images de l'échantillon avant (A) et après (B) l'explosion du point d'impact	91
V.14	Variation de la température maximale de la cible pour des irradiations à 85, 90 et 95 W. Les points correspondants aux explosions sont indiqués par des cercles	91
V.15	Echantillon irradiée à P = 80 W : évolution temporelle de la température maximale mesurée dans le point d'incidence laser - cible pendant l'irradiation laser	92
V.16	Profils radiaux de température pour un échantillon irradié à P = 80 W	93
V.17	Irradiations laser successives à 70 W (durée d'irradiation pour chaque étape \approx 4 min). d = 5 cm	94

V.18	Images de la plume en fonction du délai à 45 mJ/impulsion	96
V.19	a) Vitesses d'expansion radiales des deux structures du plasma produit par ablation à 45 mJ/impulsion ; b) Evolution des vitesses axiales et radiales avec l'énergie du pulse laser	97
V.20	Spectre d'émission du plasma produit par ablation laser de l'Al ₂ O ₃ (355 nm) à 45 mJ. Temps d'exposition 2 µs, distance par rapport à la cible 0,85 mm	98
V.21.	a) Profils temporels (TOF) de l'émission de la raie Al I 309,271 nm enregistrés à différentes distances de la surface de la cible. b) Distributions spatiales de cinq espèces appartenant à Al I, II, et III à Δt = 200 ns	99
V.22	Vitesses des différentes espèces Al et O	99
V.23	a) Evolution spatiale des températures d'excitation pour les espèces Al ^{I*} et Al ^{II+} à Δt = 200 ns. Energie du laser: 45 mJ/pulse. b) Evolution temporelle de la température d'excitation pour Al ^{II+} à d = 3 mm et 5 mm de la cible	101
V.24	Images du plasma de MgO à 45 mJ/impulsion	102
V.25	Expansion de la plume à 45 mJ/impulsion en direction : (a) axiale et (b) radiale	103
V.26	Dynamique du plasma produit par ablation laser en fonction de l'énergie par impulsion délai = 500 ns)	104
V.27	Spectre global d'émission du plasma de MgO enregistré à 45 mJ (temps d'intégration 2 µs)	105
V.28	Distributions d'intensité des raies spectrales associées à différentes espèces dans le plasma e MgO produit à 45 mJ/impulsion	106
VI.1	Evolution temporelle de l'émission globale du plasma produit par ablation laser (532 nm, 50 J/impulsion) d'un échantillon As ₄₀ Se ₆₀	111
VI.2	Spectre d'émission (enregistré avec le spectromètre Ocean Optics HR2000+, temps d'intégration 1 µs) du plasma produit par ablation laser à 50 mJ / impulsion échantillon sur un échantillon d'As ₄₀ Se ₆₀	112
VI.3	Vitesses d'expansion des ions As ⁺ et Se ⁺ dérivées à partir des évolutions temporelles et spatiales des raies 565,13 et, respectivement, 522,75 nm (échantillon As ₄₀ Se ₆₀ , 50 mJ/impulsion)	114
VI.4	Intensité maximale et le temps nécessaire pour l'atteindre en fonction de pourcentage d'As dans le matériel cible (raies considérées : As II 565,13 nm et Se II 522,75 nm)	115
VI.5	(a) Evolution temporelle du courant ionique de saturation en fonction de la distance et (b) des vitesses dérivées pour les deux groupes d'ions. Echantillon As ₆₀ Se ₄₀ , énergie du laser 50 J/impulsion	117
VI.6	Schéma de l'orientation de la sonde dans le plasma	118
VI.7	Description du plasma produit par ablation laser (F = 0,73 J/cm ²) de Fe _{73,5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13,5} B ₉ , en expansion à 3 cm de la cible, par : (a) les traces temporelles du courant collecté et (b) les caractéristiques I-V à différents délais	119
VI.8	Evolutions temporelles de la température des deux groupes d'électrons à 3 cm de la surface de la cible pour deux fluences laser (0.73 et 1.24 J/cm ²)	120
VI.9	Evolutions temporelles de la densité des deux groupes d'électrons à 3 cm de la surface de la cible (pour 1.24 et 0.73 J/cm ²)	121

Liste de tableaux

IV.1	Paramètres spectroscopiques des raies d'aluminium	57
IV.2	Le rapport d'intensité entre les raies 394.40 et 396.15 nm et le produit [g ₂ A ₂₁] dérivé pour différentes distances par rapport à la cible	61
V.1	Les données spectrales des raies utilisées dans le calcul de la température électronique [NIST Atomic Spectra Database]	100
V.2	Propriétés comparées de MgO et Al ₂ O ₃ [Haussonne et al. 2005]	103
V.3	Vitesses d'expansion du plasma de MgO en fonction de l'énergie laser	104
VI.1	Raies spectrales d'As et Se considérées pour investigation détaillée (les énergies associées sont données par rapport à l'état fondamental de l'espèce neutre)	113

Références bibliographiques

- [Allmen 1987] M. Von Allmen, *Laser Beam Interactions with Materials*, Springer, Heidelberg, 1987.
- [Allmen and Blatter 1995] M.V. Allmen and A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials*, Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [Amoruso et al. 1996] S. Amoruso, M. Armenante, V. Berardi, R. Bruzzese, G. Pica, R. Velotta, *Appl. Surf. Sci.* **106** (1996) 507
- [Amoruso et al. 1999] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta, *J. Phys. B* **32**, R131-R172 (1999)
- [Amoruso 1999] S. Amoruso, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 323–332.
- [Amoruso et al. 2004] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Iannotti, L. Lanotte, *Applied Physics Letters* **84**(22), 4502 (2004).
- [Amoruso et al. 2005] S. Amoruso, R. Bruzzese, R. Velotta, N. Spinelli, M. Vitiello, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **248** (2005) 45.
- [Amoruso et al. 2006a] S. Amoruso, A. Sambri, M. Vitiello, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 4712.
- [Amoruso et al. 2006b] S. Amoruso, A. Sambri, X. Wang, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 013302
- [Andreic et al. 1993] Z. Andreic, V. Henc-Bartolic and H. J. Kunze, 1993, *Phys. Scr.* **48** 331
- [Angleraud et al. 1999] B. Angleraud, J. Aubreton, and A. Catherinot, *Eur. Phys. J. AP* **5**, 303 – 310 (1999).
- [Anisimov et al. 1996] S. I. Anisimov, B.S. Luk'yanchuk and A. Luches, *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, 24 (1996)
- [Anisimov et al. 1999] S.I. Anisimov, N.A. Inogamov, A.M. Oparin, B. Rethfeld, . Yabe, M. Ogawa, V.E. Fortov, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 617–620.
- [Arnold et al. 1998] N. Arnold, B. Luk'yanchuk, N. Bityurin, *Appl. Surf. Sci.* **127–129** (1998) 184–192.
- [Atkins and Paula 2002] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7th ed, Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [Balazs et al. 1991] L. Balazs, R. Gijbels, A. Vertes, *Anal. Chem.* **63** (1991) 314–320.
- [Balooch et al. 1990] M. Balooch, R. J. Tench, W. J. Siekhaus, M. J. Allen, A. L. Connor, and D. R. Olander, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1540 (1990).
- [Barral et al. 2003] S. Barral, K. Makowski, Z. Peradzynski, N. Gascon, M. Dudeck, *Physics of Plasma* **10**(10), 4127 (2003).
- [Bäuerle 2000] D. Bäuerle, *“Laser Processing and Chemistry”*, 3rd ed., Springer, 2000.
- [Bykovskii et al. 1974] Y.A. Bykovskii, N.N. Degtyarenko, V.F. Elesin, V.E. Kondrashov, E.E. Lovetskii, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **18** (1974) 1597.
- [Bityurin et al. 1998] N. Bityurin, N. Arnold, B. Luk'yanchuk, D. Bäuerle, *Appl. Surf. Sci.* **127–129** (1998) 164–170.
- [Biunno et al. 1989] N. Biunno, J. Narayan, S. K. Hofmeister, A. R. Srinatsa, and R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1519 (1989).
- [Boardman et al. 1996] A.D. Boardman, B. Cresswell, J. Anderson, *Appl. Surf. Sci.* **96–98** (1996) 55–60.
- [Bogaerts and Chen 2005] A. Bogaerts and Z. Chen, *Spectrochimica Acta B* **60**, 1280 (2005)
- [Bogaerts et al. 2003] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels and A. Vertes, *Spectrochim. Acta B* **58**, 1867 (2003)
- [Bulgakov and Bulgakova 1995] A.V. Bulgakov, N.M. Bulgakova, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995) 1710–1718.
- [Bulgakova et al. 2000] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, and O. F. Bobrenok, *Phys. Rev. E* **62**, 4, (2000), 5624 - 5635.
- [Chang and Warner 1996] J.J. Chang, B.E. Warner, *Appl. Phys. Lett* **69** (1996) 473.
- [Chen 1965] F. F. Chen, “Electrostatic Probes” in “Plasma Diagnostic Techniques”, Edited by R. H. Huddlestone, and S. L. Leonard, pp. 113-199, Academic Press, 1965
- [Chen et al. 1996] K.R. Chen, J.N. Leboeuf, R.F. Wood, D.B. Geohegan, J.M. Donato, C.L. Liu, A.A. Puretzky, *Appl. Surf. Sci.* **96–98** (1996) 45–49.
- [Chrisey and Hubler 1994] *“Pulsed Laser Deposition of Thin Films”*, edited by. D.B. Chrisey and G. K. Hubler, Wiley, New York, 1994.
- [Chrisey et al. 2003] D. B. Chrisey, A. Piqué, R. A. McGill, J. S. Horwitz, B. R. Ringeisen, D. M. Bubb, P. K. Wu, *Chem. Rev.* **103**, 553 (2003)
- [Cremers and Radziemski 1983] D. A Cremers and L. J. Radziemski, *Anal. Chem.* **55** (1983) 1252.

- [Demtröder 2000] W. Demtröder: Laserspektroskopie (Springer, Berlin, 2000) [in German].
- [Dobromir et al. 2007] M. Dobromir, M. Neagu, G. Popa, H. Chiriac, V. Pohoata and C. Hison, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) e904–e907.
- [Dreisewerd et al. 2003] K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlfing, and C. Menzel, *Int. J. Mass Spectrom.* **226**, 189 (2003)
- [Dreyfus 1991] R. W. Dreyfus, *J. Appl. Phys.* **69** (3), 1991, p. 1721-1729.
- [Dutouquet and Hermann 2001] Ch. Dutouquet and J. Hermann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 3356–3363.
- [Elsayed-Ali et al. 1987] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot and G. A. Mourou, *Phys. Rev. Lett.* (1987), **58** (12), 1212-1215.
- [Fernandez et al. 1995] A. Fernandez, X.L. Mao, W.T. Chan, M.A. Shannon and R.E. Russo, *Anal. Chem.* **67** (1995), p. 2444.
- [Focsa et al. 2006] C. Focsa, C. Miheșan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux and J.L. Destombes, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 1357 (2006)
- [Focsa et al. 2008] C. Focsa, M. Ziskind, C. Ursu, S. Gurlui, D. Pagnon, S. Pellerin, N. Pellerin and M. Dudeck, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **10**, 2380 (2008)
- [Focsa et al. 2009] C. Focsa, P. Nemeč, M. Ziskind, C. Ursu, S. Gurlui, V. Nazabal, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5307 (2009)
- [Fogarassy et al. 1990] E. Fogarassy, C. Fuchs, A. Slaoui, and J. P. Stoquert, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 664 (1990).
- [Franghiadakis et al. 1999] Y. Franghiadakis, C. Fotakis, P. Tzanetakis, *Appl. Phys. A* **68** (1999) 391.
- [Frumar et al. 2003] M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner, P. Nemeč, in: A.V. Kolobov (Ed.), *Photoinduced Metastability in Amorphous Semiconductors*, Wiley-WCH, Weinheim, Germany, 2003, p.23.
- [Ganjo et al. 2002] A. Ganjoo, K. Shimakawa, K. Kitano, E.A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* **299–302** (2002) 917.
- [Garrelie et al. 1999] F. Garrelie, C. Champeaux, A. Catherinot, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 45–50.
- [Gascon et al. 2003] N. Gascon, M. Dudeck, S. Barral, *Physics of Plasma*, **10(10)**, 4123 (2003).
- [Georgiou and Koubenakis 2003] S. Georgiou and A. Koubenakis, *Chem. Rev.* **103**, 349 (2003)
- [Griem 1964] H. R. Griem, “Plasma Spectroscopy”, McGraw Hill, New York (1964).
- [Grojo et al. 2005] D. Grojo, J. Hermann and A. Perrone, 2005, *J. Appl. Phys.* **97**, 063306
- [Gurlui et al. 2006a] S. Gurlui, M. Sanduloviciu, C. Miheșan, M. Ziskind, C. Focsa, *AIP Conf. Proc.* **812** (2006) 279.
- [Gurlui et al. 2006b] S. Gurlui, M. Sanduloviciu, M. Strat, G. Strat, C. Miheșan, M. Ziskind, C. Focsa, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **8** (2006) 148.
- [Gurlui et al. 2008] S. Gurlui, M. Agop, P. Nica, M. Ziskind, C. Focsa, *Phys. Rev. E* **78**, 026405 (2008)
- [Hadrath et al. 2005] S. Hadrath, J. Ehlbeck, G. Lieder and F. Sigeneger, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38** (2005) 3285-3295.
- [Hafez et al. 2003] M.A. Hafez, M.A. Khedr, F.F. Elaksher, Y.E. Gamal, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003) 185.
- [Handoko et al. 2006] A.D. Handoko, P.S. Lee, P. Lee, S.R. Mohanty, R.S. Rawat, *Journal of Physics: Conference Series* **28** (2006) 100
- [Hansen et al. 1998] T. N. Hansen, J. Schou, and J. G. Lunney, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1829 (1998)
- [Harilal et al. 1997a] S.S. Harilal, R.C. Issac, C.V. Bindhu, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 2140
- [Harilal et al. 1997b] S. S. Harilal, R. C. Issac, C. V. Bindhu, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, 1997, *J. Appl. Phys.* **81** 3637
- [Harilal et al. 2003] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi and A. C. Gaeris, *J. Appl. Phys.*, Vol. **93**, No. 5, 2003
- [Harilal et al. 2005] S. S. Harilal, B. O’Shay, M. S. Tillack, M. V. Mathew, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 013306.
- [Harnafi and Dubreuil 1991] M. Harnafi and B. Dubreuil, *J. Appl. Phys.* **69** (11), 7565-7571 (1991).
- [Haussonne et al. 2005]: J. M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, « Céramiques et verres : principes et techniques d’élaboration », PPUR, 2005
- [Hermann et al. 1995] J. Hermann, A.L. Thormann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, M.L. De Giorgi, A. Perrone, A. Luches and I. N. Mihailescu, 1995, *J. Appl. Phys.* **77** 2928.
- [Hermann et al. 1998] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne and D. Hong, 1998, *J. Appl. Phys.* **83** 691
- [Hershkowitz 1989] N. Hershkowitz, *How Langmuir probes work*, in *Plasma diagnostics, Vol. 1 Discharge parameters and chemistry*, O. Auciello et D.L. Flamm, Editors

- (1989) Academic Press Boston, p. 113-183.
- [Huddleston and Leonard 1965] R. H. Huddleston, S. L. Leonard, "Plasma Diagnostics Techniques" Academic Press, New York (1965).
- [Itina et al. 2003] T.E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte, M. Sentis, Appl. Surf. Sci. **208–209** (2003) 27–32.
- [Jeong et al. 1998] S.H. Jeong, R. Greif, R.E. Russo, Appl. Surf. Sci. **127–129** (1998).
- [Jordan and Lunney 1998] R. Jordan, J.G. Lunney, Appl. Surf. Sci. **127–129** (1998) 215.
- [Karas et al. 1985] M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, Anal. Chem. **57**, 2935 (1985)
- [Karas et al. 1987] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **78**, 53 (1987)
- [Kidoh et al. 1991] H. Kidoh, T. Ogawa, A. Morimoto, and T. Shimizu, Appl. Phys. Lett. **58**, 2910 (1991).
- [Kim et al. 2001] Kim, Koslov, Semenov, and Shkarban, 27th International Electric Propulsion Conference, Pasadena, California, oct. 2001, paper IEPC-01-073
- [Koopman 1971] D.W. Koopman, Phys. Fluids, **14**(8) (1971) p. 1707-1716.
- [Krishnaswamy et al. 1989] J. Krishnaswamy, A. Rengan, and J. Narayan, Appl. Phys. Lett., 1989, vol. **54**, no. 247, p. 2455.
- [Kwok et al. 1991] H.S. Kwok, H.S. Kim, S. Witananchchi et al., Appl. Phys. Lett., 1991, vol. **59**, no. 27, p. 3643.
- [Lang 1928] R.J. Lang, Phys. Rev. **32** (1928) 737
- [Li and Andrew 1971] H. Li, K.L. Andrew, J. Opt. Soc. Am. **61** (1971) 96.
- [Lowndes 1998] : D.H. Lowndes, in "Laser Ablation and Desorption", J.C. Miller and R.F. Haglund eds, Experimental Methods in the Physical Sciences vol. 30, Academic Press, New York, pp. 457-571, 1998
- [Lunney and Jordan 1998] J.G. Lunney, R. Jordan, Pulsed laser ablation of metals, ppl. Surf. Sci. **127–129** (1998) 941–946.
- [Majidi and Joseph 1992] V. Majidi and M. R. Joseph, Crit. Rev. Anal. Chem. **23** (1992) 143.
- [Mao et al. 1996] X. L. Mao, W.T. Chan, M. Caetano, M. Shannon, and R. E. Russo, Appl.Surf.Sci. **96-98** (1996). 126-130.
- [Martin 1935] D.C. Martin, Phys. Rev. **48** (1935) 938.
- [Miheesan et al. 2005] C. Miheesan, S. Gurlui, M. Ziskind, B. Chazallon, G. Martinelli, H. Zeghlache, M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala, C. Focsa, Appl. Surf. Sci. **248** (2005) 224.
- [Miller and Haglund 1998] J. C. Miller and R. F. Haglund, "Laser Ablation and Desorption", in "Experimental Methods in the Physical Science", Vol. **30**, Academic Press, New York, 1998
- [Michelis and Mattioli 1984] C. De. Michelis and M. Mattioli, Rep. Prog. Phys. **47** (1984) 1233.
- [Mora 2003] P. Mora, Phys. Rev. Lett. **90**, 185002 (2003)
- [Murakami et al. 2005] M. Murakami, Y. G. Kang, K. Nishihara, H. Nishimura, Phys. Plasmas **12**, 062706 (2005)
- [Nazabal et al. 2008] V. Nazabal, M. Cathelinaud, W. Shen, P. Némec, F. Charpentier, H. Lhermite, M.-L. Anne, J. Capoulade, F. Grasset, A. Moreac, S. Inoue, M. Frumar, J.L. Adam, M. Lequime, C. Amra, Appl. Opt. **47** (2008) C114.
- [Nemec et al. 2005] P. Nemec, J. Jedelsky, M. Frumar, M. Stabl, Z. Cernosek, Thin Solid Films **484** (2005) 140.
- [Nica et al. 2009] P. Nica, P. Vizureanu, M. Agop, S. Gurlui, C. Focsa, N. Fornu, P. Ioannou, Z. Borsos, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 066001 (2009)
- [Niemax et al. 1996] K. Niemax, A. Zybin, C. Schnurer-Patschan and H. Geoll: Anal. Chem. **68** (1996) 351A.
- [Niemax et al. 2001] K. Niemax, A. Zybin and D. Eger: Anal. Chem. **73** (2001) 134A.
- [NIST 2007] NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.2), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2007, August 22]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [Pagnon et al. 2004a] D. Pagnon, P. Lasgorceix, M. Touzeau, **4th** Int. Spacecraft Propulsion Conference, ISPC 2004, Chia Laguna, Sardinia, Italy, 2-9 June 2004.
- [Pagnon et al. 2004b] D. Pagnon, M. Touzeau, P. Lasgorceix, **40th** AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Florida, July 2004
- [Pagnon et al. 2007] D. Pagnon, S. Pellerin, P. Lasgorceix, C. Legentil, **30th** International Electric Propulsion Conference, IEPC 2007-paper166, 16-20 September 2007, Florence, Italy.

- [Peterlongo et al. 1994] A. Peterlongo, A. Miotello, R. Kelly, *Phys. Rev.* **E50** (1994) 4716–4727.
- [Phipps and Dreyfus 1993a] C. R. Phipps and R. W. Dreyfus, Laser ablation and plasma formation (Chap. 4: The high laser irradiance regime), in *Laser ionization mass analyses*, A. Vertes, R. Gijbels and F. Adams, Editors (1993) Jhon Wiley and Sons, New York, p. 369-431.
- [Phipps and Dreyfus 1993b] C.R. Phipps, R.W. Dreyfus, in: A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams (Eds.), *Laser Ionisation Mass Analysis*, Chemical Analysis Series, vol. 124, Wiley, New York, 1993, p. 369.
- [Popa and Sârghi 2000] Gh. Popa and L. Sârghi, *Bazele fizicii plasmei*, Ed. Univ. “Al. I. Cuza”, Iași (2000).
- [Rai et al. 2002] A. K. Rai, V. N. Rai, F. Y. Yueh and J. P. Singh, “Trends in Applied Spectroscopy” Vol. **4** *Research Trends*, Trivendrum, India, (2002) pp. 165–214.
- [Rakziemski and Cremers 1989] L. J. Rakziemski, D. A. Cremers (Eds.), *Laser-induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker Inc, New York, 1989.
- [Ralchenko et al. 2008] Yu. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team (2008). NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5) (online). Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2008, December 8]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [Ready 1971] J.F. Ready. *Effects of High-Power Laser Radiation*. Academic Press, 1971.
- [Ropcke et al. 2001] J. Ropcke, P. B. Davies, M. Kaning, B. F. Lavrov in *Low Temperature Plasma Physics*, ed. R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt and K. H. Schoenbach (Wiley/VCH, Weinheim, 2001) p. 173.
- [Rosen et al. 1982] D. I. Rosen, J. Mitteldorf, G. Kothandaraman, A. N. Pirri, E. R. Pugh, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 3190–3200.
- [Sabsabi and Cielo 1995] M. Sabsabi and P. Cielo, *Appl. Spectrosc.* **49** (1995), pp. 499–507.
- [Saenger 1994]: K. L. Saenger, “*Angular distribution of ablated material*”, in “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*”, D. B. Chrisey and G. K. Hubler eds., Wiley, New York, pp. 199-227, 1994
- [Samek et al. 2000] O. Samek, D. C. S. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liska, H. H. Telle and J. Young, *Opt. Eng.* **39** (2000) 2248.
- [Schou 2006]: J. Schou, “*Laser beam-solid interactions: Fundamental aspects*”, in “*Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*”, I. Pauleau ed., Elsevier, pp. 33-62, 2006
- [Segall and Koopman 1973] S.B. Segall et D.W. Koopman, *Phys. Fluids*, **16**(7) (1973) p. 1149-1156.
- [Sibold and Urbassek 1993] D. Sibold, H.M. Urbassek, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 8544–8551.
- [Singh et al. 1989] R.K. Singh, J. Narayan, and A.K. Singh, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, vol. **54**, no. 22, p. 2271.
- [Singh and Narayan 1990] R. K. Singh and J. Narayan, *Phys. Rev. B* **41**, 8843, 1990.
- [Thorne 1988] A. P. Thorne, “*Spectrophysics*”, Chapman and Hall, London (1988).
- [Toftmann et al. 2000] B. Toftmann, J. Schou, T. N. Hansen, and J. G. Lunney, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3998 (2000)
- [Tosto 2002] S. Tosto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002) 770–778.
- [Ursu et al. 2009a] C. Ursu, S. Gurlui, C. Focsa, G. Popa, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **267** (2009) 446–450
- [Ursu et al. 2009b]: C. Ursu, O. G. Pompilian, S. Gurlui, P. Nica, M. Agop, M. Dudeck, C. Focsa, soumis à *Appl. Phys. A*
- [Ustarroz et al. 2007] J. Ustarroz, I. Caro, P. Corengia, I. Garmendia, J. Marcos, E. Ahedo, and J. González del Amo, *Proceedings of IEPC*, 2007, 167.
- [Vertes et al. 1993] : A. Vertes, R. Gijbels and F. Adams, “*Laser Ionization Mass Analysis*”, Chemical Analysis Series, vol. **124**, John Wiley, New York, 1993
- [Vitiello et al. 2005] M. Vitiello, S. Amoruso, C. Altucci, C. de Lisio, X. Wang, *Applied Surface Science* **248**(1-4), 163 (2005)
- [Voevodin and Donley 1996] A. A. Voevodin and M. S. Donley, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. **82**, p. 199, 1996.
- [Walters and Clauer 1978] C.T. Walters, A.H. Clauer, *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 713.
- [Wang et al. 1991] H. Wang, A. P. Salzberg and B. R. Weiner, 1991, *Appl. Phys. Lett.* **59** 935
- [Wang et al. 1996] W. Wang, M. M. Fejer, R. H. Hammond, M. R. Beasley, C. H. Ahn, M. L. Bortz and T. Day: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 729.
- [Witanachchi et al. 1988] S. Witanachchi, H.S. Kwok, X.W. Wang, and D.T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, vol. **53**, no. 3, p. 234.
- [Yoo et al. 2000] J. H. Yoo, S. H. Jeong, R. Greif, R. E. Russo, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 1638–

- 1649.
- [Zang et al. 2001] W. Zang, Y. L. Yao and K. Chen, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **18**: 323-331 (2001).
- [Zakery and Elliott 2003] A. Zakery, S.R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* **330** 1 (2003).
- [Zakery et al. 2003] A. Zakery, Y. Ruan, A.V. Rode, M. Samoc, B. Luther-Davies, *J. Opt. Soc. Am. B* **20** (2003) 1844.
- [Zeldovich and Raizer 1966] Ya. B. Zeldovich and Yu. P. Raizer, “*Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomenon*”, Vol. I Academic Press, New York (1966).
- [Zeng et al. 2005] X. Zeng, X. L. Mao, R. Greif and R.E. Russo, *Appl. Phys. A* **80**, 237–241 (2005)
- [Zybin et al. 2005] A. Zybin, J. Koch, H. D. Wizemann, J. Franzke and K. Niemax: *Spectrochim. Acta B* **60** (2005) 1.

RESUME en français

Les plasmas transitoires générés par ablation laser à haute fluence sont des phénomènes complexes impliquant une multitude de processus, comme l'absorption de la radiation optique dans la matière, l'augmentation de température et les transitions de phase dues au transfert d'énergie, l'hydrodynamique du gaz en expansion, les interactions électriques entre les particules chargées, ou l'interaction du rayonnement laser avec le plasma créé. Une compréhension la plus complète possible de ce phénomène est nécessaire tant du point de vue fondamental, que par rapport à la caractérisation de matériaux à fort potentiel technologique soumis à des flux d'énergie intenses.

Afin d'accéder à une telle compréhension, nous avons développée une approche multi-diagnostics, en mettant en œuvre des techniques optiques et électriques : imagerie par caméra intensifiée rapide, spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement, spectroscopie d'absorption par diode laser, sonde de Langmuir. Ces techniques ont été appliquées à la caractérisation des plasmas générés par ablation laser en régime nanoseconde à différentes longueurs d'onde sur des matériaux allant des plus simples (Al, Cu) aux plus complexes (céramiques, verres chalcogénures, ferromagnétiques).

Les principaux résultats obtenus ont été la mise en évidence d'un processus de fractionnement du plasma en deux structures, et la caractérisation cinétique et énergétique des constituants de ces structures. Ces résultats trouvent un intérêt fondamental (développement d'un modèle hydrodynamique fractal) et appliqué (investigation du phénomène d'érosion dans les propulseurs spatiaux à plasma, dépôt de couches minces).

TITRE en anglais**CHARACTERIZATION BY OPTICAL AND ELECTRICAL METHODS OF LASER ABLATION GENERATED PLASMAS**

RESUME en anglais

The transient plasmas generated by high-fluence laser ablation are complex phenomena involving multiple processes, as optical radiation absorption by the matter, temperature increase and phase transitions generated by the energy transfer, expanding gas hydrodynamics, electrical interactions between the charged particles, or the interaction of the laser radiation with the generated plasma. A most complete understanding of this phenomenon is therefore necessary from the fundamental point of view, but also for characterizing the behavior of high technological potential materials under intense irradiation.

We have developed a multi-diagnostic approach, based on optical and electrical techniques: fast ICCD camera imaging, space- and time-resolved optical emission spectroscopy, diode laser absorption spectroscopy, Langmuir probe. These techniques have been used to characterize plasmas generated by nanosecond laser ablation of various samples, from simple Al and Cu metals, to more complicated ceramics, chalcogenide glasses or ferromagnetics.

The main results have been the observation of the plasma splitting in two structures and the kinetic and energetic characterization of their constituents. These results present fundamental (development of a fractal hydrodynamic model) and applied (erosion of dielectric walls in space plasma thrusters, pulsed laser deposition of thin films) interest.

SPECIALITE

Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

MOTS-CLES

plasma, ablation laser, spectroscopie optique d'émission, spectroscopie d'absorption laser, sonde de Langmuir, céramiques, verres chalcogénures, ferromagnétiques

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :**LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS, ATOMES ET MOLECULES (PhLAM)**

UMR 8523, Centre d'Etude et de Recherche Lasers et Application (FR CNRS 2416), Université Lille 1 Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DU PLASMA, Faculté de Physique, Université « Alexandru Ioan Cuza », Blvd. Carol I, No. 11, 700506 Iasi, Roumanie