



UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

ÉCOLE DOCTORALE : PHYSIQUE ET SCIENCE DE LA MATIÈRE
(ED 352)

Direction générale de l'Armement

LABORATOIRE LP3 LASERS, PLASMAS ET PROCÉDÉS PHOTONIQUES

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur en Sciences
d'Aix-Marseille Université

Spécialité : Optique, Photonique et Traitement d'image

Thibault GENIEYS

Ablation laser en régime ultracourt de cibles diélectriques et
métalliques

Soutenue le 20/12/2019 devant le jury :

Jean-Philippe COLOMBIER	Pr. Université Jean-Monet, LaHc, Saint-Etienne	Rapporteur
Laurent LAMAINÈRE	Ingénieur CEA-CESTA, Le Barp	Rapporteur
Inka MANEK-HÖNNINGER	Pr. Université de Bordeaux, CELIA, Talence	Examineur
Stefan HÜLLER	DR CNRS, CPHT-Polytechnique, Palaiseau	Examineur
Jean-Yves NATOLI	Pr. Université Aix-Marseille, Institut FRESNEL, Marseille	Examineur
Philippe ADAM	Ingénieur DGA, Paris	Examineur
Marc SENTIS	DR CNRS, LP3, Marseille,	Directeur de thèse
Olivier UTÉZA	DR CNRS, LP3, Marseille	Directeur de thèse

Résumé

Ablation laser en régime ultracourt de cibles diélectriques et métalliques

Les lasers délivrant des impulsions de quelques cycles optiques sont un outil de choix pour l'étude de l'interaction laser-matière, que ce soit dans la recherche fondamentale ou dans les applications industrielles (usinage). Dans ce contexte, nous étudions l'ablation laser en surface de métaux (aluminium, cuivre, nickel et tungstène) et de matériaux diélectriques (silice fondue et saphir) par des impulsions allant de 15 à 100 femtosecondes, en régime de flux modéré (intensité de 10^{12} - 10^{15} W/cm²). L'évolution du seuil d'ablation en régime mono-tir est mesurée pour l'ensemble des matériaux en fonction de la durée d'impulsion. Nous effectuons ensuite une expérience de bilan d'énergie sur une large gamme de fluence (0,1 à 10 J/cm²), donnant accès à l'évolution des fractions d'énergie réfléchies, transmises et absorbées. Dans les métaux, à faible excitation, la comparaison des résultats expérimentaux à des modèles (Drude-Lorentz, modèle à deux températures) met en évidence l'importance de considérer la densité d'états électroniques. En particulier, les collisions inter-bandes sont prises en compte avec le modèle de Drude-Lorentz, et la population électronique non-thermalisée est incluse dans le calcul de la fréquence de collision (pour le cuivre et le nickel). Nous montrons ensuite qu'à forte excitation le modèle de Drude est applicable à l'ensemble des métaux. La mesure de bilan d'énergie effectuée sur les matériaux diélectriques permet d'élaborer un scénario décrivant l'importance des mécanismes d'absorption et les caractéristiques du plasma généré sur toute la gamme de fluence étudiée. Nous montrons que pour les diélectriques, l'utilisation d'impulsions les plus courtes permet de réduire le volume d'absorption de l'énergie laser et d'augmenter l'efficacité d'ablation.

Mots-clés : Impulsions ultracourtes, ablation, absorption, métaux, diélectriques.

Ablation of dielectrics and metals with ultrashort laser pulses

Few-optical-cycle laser pulses are a key tool in the field of laser-matter interaction, whether for fundamental research or industrial applications. In this context, we study the surface ablation of metals (aluminum, copper, nickel and tungsten) and dielectric materials (fused silica and sapphire) for pulse durations ranging from 15 to 100 femtoseconds and intensity ranging from 10^{12} to 10^{15} W/cm². The evolution of the ablation threshold is measured, using single-shot, for all materials as a function of the pulse duration. Then, we perform an energy balance experiment over a wide range of fluence (0.1 to 10 J/cm²), giving access to the evolution of the reflected, transmitted and absorbed energy fractions. In metals, at low excitation levels, the comparison between experimental results and modeling (Drude-Lorentz, two-temperature model) highlights the importance of considering the electronic density of states. In particular, inter-band collisions are taken into account with the Drude-Lorentz model, and the non-thermalized electronic population is included in the calculation of the electronic collision frequency (for copper and nickel). We then show that, at high excitation levels, Drude model can be applied to all metals. The energy balance measurement performed on dielectric materials allows the development of a scenario describing the importance of absorption mechanisms and the characteristics of the plasma generated over the whole fluence range. We show that for dielectrics, using the shorter pulses reduces the volume of absorption of the laser energy and improves the ablation efficiency.

Keywords : Ultrashort pulses, ablation, absorption, metals, dielectrics.

Remerciements

Le travail réalisé durant ces trois années de thèse a été effectué au sein du laboratoire Lasers Plasmas et Procédés Photonique à Marseille, à l'aide d'un co-financement de l'Université d'Aix-Marseille et de la direction générale de l'armement (DGA).

Je souhaite, tout d'abord, remercier les rapporteurs de cette thèse: Jean-Philippe Colombier et Laurent Lamaignère. Merci pour l'attention qu'ils ont portée à ce travail et les échanges constructifs que cela a engendré. Je remercie également chaleureusement l'ensemble des membres du jury: Inka Manek-Hönninger, Stefen Hüller, Jean-Yves Natoli et Philippe Adam d'avoir participé à l'évaluation de ce manuscrit et aux discussions lors de la soutenance en apportant leurs points de vue complémentaires.

J'ai eu la chance d'être encadré par un duo de chercheurs qui m'a énormément apporté au cours de ces trois années. Un grand merci à Olivier Utéza, pour ta disponibilité et ton investissement impressionnant. Tu as toujours trouvé le temps de répondre à mes questions et de m'aider à chaque étape. Un grand merci aussi à Marc Sentis, pour ton soutien, ta disponibilité et le regard critique que tu as apporté sur ce travail. Ensemble, vous m'avez beaucoup appris, et les réunions mensuelles que je redoutais dans les premiers mois sont vites devenues un réel plaisir !

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du LP3. En premier lieu, Philippe Delaporte, qui a été le directeur pendant l'ensemble de ma thèse et le garant de l'ambiance agréable et studieuse régnant au labo. Merci à l'ensemble des chercheurs avec qui j'ai pu travailler/discuter/partir en conférence, ainsi qu'à l'équipe « mécanique » et à Max ! Merci aussi à l'ensemble des doctorants, post-doctorants et stagiaires croisés au cours de ces trois années. En particulier Alok Pandey, avec qui j'ai passé de très bons moments en manip et qui m'a permis de franchir des étapes importantes dans mon apprentissage. Bon courage à mes collègues de bureau pour leurs dernières années de thèse, ne vous inquiétez pas trop, la rédaction peut se révéler être la meilleure partie du doctorat ! Je ne fais pas une longue liste de prénoms de peur d'en oublier, mais je vous remercie tous pour votre sympathie et votre bienveillance. Je vous souhaite de conserver cette belle ambiance et je suis sûr que le nouveau directeur y veillera.

Un énorme merci à mes parents pour leur infini soutien et à l'ensemble de ma famille qui a suivi de loin l'évolution de ces travaux. Merci aussi à mes amis, ma seconde famille, en particulier ceux qui ont pu venir à la soutenance et ceux qui font semblant de m'écouter lorsque j'essaie de leur parler de physique !

Enfin, merci à Nolwenn, qui a été présente à mes côtés tout au long de cette aventure. Merci pour ton soutien, pour l'équilibre et le bonheur que tu apportes à ma vie.

Table des matières

Table des matières	7
Introduction générale	11
Chapitre 1 : Fondamentaux de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde	15
1.1 Introduction	16
1.2 Structure électronique d'un matériau	17
1.3. Electrons soumis au champ laser	19
1.3.1. Fonction diélectrique	19
1.3.2. Modèle de Drude	20
1.3.3. Modèle de Drude-Lorentz	21
1.3.4. Modèle du gaz de Fermi	24
1.4. Mécanismes de relaxation	25
1.4.1. Fréquence de collision électronique	26
1.4.2. Conductivité thermique électronique	29
1.4.3. Couplage électron phonon	30
1.5. Modèle à deux températures	30
1.6. Modifications structurales du matériau	32
1.7. Matériaux étudiés	34
1.7.1. Métaux	34
1.7.2. Diélectriques	37
1.8. Perspectives	37
Bibliographie	39
Chapitre 2 : Mesure du seuil d'ablation en régime ultracourt	45
2.1 Introduction et objectifs	46
2.2 Expériences et procédures	47
2.2.1. Montages expérimentaux	47
2.2.2. Caractérisation du faisceau	50
2.2.3. Principe de l'expérience et outils d'analyse post-mortem	51
2.2.4. Caractéristiques des échantillons étudiés	53
2.3 Mesure du seuil d'ablation des métaux en fonction de la durée d'impulsion	55

2.3.1. Résultats expérimentaux	55
2.3.1.1. Précisions sur la méthode : Exemple du Nickel	55
2.3.1.2. Résultats expérimentaux : Aluminium, Cuivre et Tungstène	59
2.3.2. Seuil d'ablation : Calcul théorique	62
2.4 Mesure du seuil d'ablation des diélectriques en fonction de la durée d'impulsion	64
2.4.1. Résultats expérimentaux	64
2.4.2. Seuil d'ablation : Calcul théorique	67
2.5 Conclusion et perspectives	69
Bibliographie	70
Chapitre 3 : Absorption d'une impulsion ultracourte par un métal	75
3.1 Introduction et objectifs	76
3.2 Rappels théoriques	77
3.2.1. Modèle de Drude-Lorentz	77
3.2.2. Modèle à deux températures	79
3.3 Expérience de mesure de réflectivité	81
3.3.1. Description de l'expérience	81
3.3.2. Comparaison des montages expérimentaux	82
3.4 Résultats expérimentaux	84
3.5 Caractéristiques de l'absorption au niveau du seuil d'ablation	90
3.5.1. Aluminium et Tungstène	90
3.5.2. Cuivre et Nickel	99
3.6 Caractéristiques de l'absorption au-delà du seuil	109
3.6.1. Evolution de la réflectivité	109
3.6.2. Intérêt des impulsions ultracourtes?	115
3.7 Conclusion	123
Bibliographie	125
Chapitre 4 : Absorption d'une impulsion ultracourte par un matériau diélectrique	129
4.1 Introduction et objectifs	130
4.2 Mécanismes d'ionisation	131
4.2.1. Photoionisation	131
4.2.1.1. Modèle de Keldysh	132
4.2.1.2. Approximations multiphoton et tunnel	133
4.2.2. Mécanismes collisionnels	134
4.2.3. Equation générale d'évolution de la densité	135
4.3 Principe de l'expérience	136

4.3.1. Mesure de l'absorption	136
4.3.2. Normalisation des courbes	137
4.4 Résultats expérimentaux et analyse	139
4.4.1. Résultats généraux	139
4.4.2. Mesure de réflectivité d'un échantillon à faces non parallèles	143
4.4.3. Création d'une population d'électrons libres par ionisation multiphoton	145
4.4.3.1. Evolution de l'absorption en I ⁶	145
4.4.3.2. Modélisation de l'absorption multiphoton	147
4.4.4. Caractéristiques du plasma au seuil d'ablation	159
4.4.5. Evolution de l'absorption au-delà du seuil d'ablation	164
4.4.5.1. Evolution des profondeurs d'ablation	164
4.4.5.2. Caractéristiques du plasma au-delà du seuil d'ablation	165
4.4.5.3. Intérêt des impulsions ultracourtes	168
4.5 Conclusion	169
Bibliographie	172
Conclusion générale et perspectives	175

Introduction générale

Le développement de sources laser femtosecondes (fs) au cours des dernières décennies a bouleversé notre approche expérimentale de l'étude de la matière. L'accessibilité des lasers basés sur la technique d'amplification à dérive de fréquence [1] a permis l'utilisation en laboratoire d'impulsions de quelques cycles optiques qui se sont imposées comme un outil de choix pour sonder la matière à des échelles de temps jusqu'alors inexplorées. L'enjeu de ces recherches est double, d'une part pour la compréhension des mécanismes fondamentaux, les impulsions étant plus brèves que la majorité des échanges d'énergie dans le solide; d'autre part, pour le développement de nouvelles applications industrielles (micro-usinage [2:5]) ou médicales [6,7].

L'utilisation de lasers femtosecondes est particulièrement appropriée au développement de procédés technologiques sur les matériaux. En effet, la durée des impulsions est inférieure au temps de transfert de l'énergie depuis la population électronique vers le réseau. Les processus d'absorption sont ainsi découplés des processus de relaxation, ayant lieu à l'échelle picoseconde. L'énergie est déposée localement, sans effet de transport pendant l'impulsion, permettant ainsi de travailler à des fluences basses en comparaison avec les autres sources laser. L'impact des effets collatéraux (zone affectée thermiquement) en régime d'ablation est donc limité en comparaison aux sources laser délivrant des impulsions plus longues (nanosecondes). En d'autres termes, les impulsions ultracourtes permettent d'atteindre des puissances crêtes élevées tout en utilisant une énergie limitée. Ainsi, l'impact thermodynamique de l'interaction est naturellement réduit, entraînant de faibles dommages collatéraux autour de la zone d'interaction. Pour ces raisons les impulsions femtosecondes sont idéales pour le développement de procédés nécessitant une forte résolution et qualité de réalisation.

Par ailleurs, le développement de modèles prédictifs pour la description de l'interaction est d'un grand intérêt, que ce soit pour améliorer le contrôle de la modification des matériaux ou pour estimer la résistance d'un matériau donné au rayonnement laser. Au cours de ce travail de thèse, nous étudierons deux types de matériaux ayant des structures électroniques différentes. D'une part, des métaux (Al, Cu, Ni et W), des matériaux conducteurs ayant un grand nombre d'électrons dans la bande de conduction, et d'autre part des matériaux diélectriques isolants (SiO_2 et Al_2O_3) ayant une bande de conduction très faiblement peuplée. Lors de l'interaction avec une impulsion ultra-courte, les mécanismes d'absorption sont différents dans ces deux types de matériaux. Dans les métaux, l'énergie transportée par les photons est absorbée

linéairement par les électrons présents dans la bande de conduction. Si l'impulsion est sub-picoseconde, le temps de dépôt de l'énergie vers les électrons et le temps de relaxation vers les atomes sont séparés temporellement. Il existe deux températures dans le système attribuées aux électrons et aux ions. Classiquement, le modèle à deux températures (TTM) [8] est utilisé pour décrire ces échanges d'énergie. Suite à l'excitation de la population électronique et du réseau, la fréquence de collision électronique augmente, ce qui peut entraîner la modification des paramètres optiques du matériau. Pour relier l'évolution des caractéristiques d'un gaz d'électrons (densité électronique, température) à ses propriétés optiques, le modèle de Drude [9] est classiquement utilisé.

Dans les matériaux diélectriques à large bande interdite, l'absorption est non-linéaire [10,11], car ces matériaux sont initialement transparents à la longueur d'onde laser utilisée au cours de cette thèse (800 nm). Les électrons de la bande de valence sont excités vers la bande de conduction par absorption multiphoton, puis peuvent absorber linéairement des photons incidents. Le rôle des différents mécanismes et les caractéristiques du plasma généré sont toujours sujets à discussion.

En conséquence, tout au long de cette thèse nous allons nous intéresser à l'absorption d'une impulsion simple (régime mono-tir) en surface d'un matériau (métal ou diélectrique) sur une large gamme de fluence et pour des durées d'impulsions variant entre 15 et 100 femtosecondes. L'utilisation d'impulsions en régime mono-tir permettra d'éviter les effets d'incubation et donc de conclure de manière plus simple à l'importance relative des différents mécanismes.

Les données expérimentales concernant l'interaction entre des impulsions inférieures à 100 fs et les métaux sont rares dans la littérature. Les expériences réalisées au cours de cette thèse devront permettre d'étendre les connaissances (mesure de seuil d'ablation, réflectivité) dans une gamme d'impulsions ultra-courtes (allant jusqu'à 15 fs). L'analyse des résultats devra aussi permettre d'étudier la validité des modèles théoriques (Drude, TTM) sur différents types de métaux (pauvre, de transition) lors d'interactions fortement hors-équilibre, durant lesquelles la distribution électronique des états peut être perturbée.

De la même manière, les données expérimentales obtenues sur les matériaux diélectriques devront permettre d'élaborer un scénario des mécanismes d'absorption et de l'évolution du plasma (densité électronique, fréquence de collision) généré à différents niveaux d'excitation. Dans ces matériaux où l'absorption est initialement non-linéaire, la comparaison des résultats expérimentaux à différentes durées d'impulsion apportera des éclairages sur les mécanismes de photoionisation et leurs conséquences.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les processus fondamentaux de l'interaction entre une impulsion femtoseconde et un matériau. Cette partie permet d'introduire le cadre théorique de la thèse et de présenter les matériaux étudiés dans les chapitres suivants.

Le montage expérimental utilisé pour l'ensemble des expériences est décrit en détail dans le chapitre 2. Dans cette partie, les premiers résultats expérimentaux sont obtenus. L'objectif de ce chapitre est de présenter l'évolution de la fluence seuil d'ablation des matériaux étudiés, pour des durées d'impulsion de 15, 30, 50 et 100 fs. Une première comparaison est faite entre métaux et diélectriques à l'aide de ces résultats. Des modèles simples basés sur des formules d'échelle permettent de développer une première analyse.

Au cours du chapitre 3, les résultats d'une expérience de bilan d'énergie intégrée en temps sont présentés pour les métaux. En utilisant des durées d'impulsion allant de 15 à 100 fs, la fraction d'énergie réfléchiée par les échantillons est mesurée sur une grande gamme de fluences incidentes (0,1 à 10 J/cm²), donnant ainsi accès à l'évolution de l'énergie absorbée. Une analyse du dépôt d'énergie au seuil d'ablation est proposée en comparant les résultats expérimentaux obtenus à des modèles théoriques (Drude-Lorentz, TTM). Puis, nous nous concentrons sur le régime de fluences dépassant largement le seuil d'ablation. La comparaison des mesures de réflectivité et des modèles théoriques nous permet d'évaluer l'évolution de la fréquence de collision électronique des différents métaux.

Le chapitre 4 est constitué des résultats de l'expérience de bilan d'énergie intégrée en temps pour les matériaux diélectriques. Comme pour les métaux, nous mesurons l'évolution de la fraction d'énergie absorbée pour des durées d'impulsion allant de 15 à 100 fs. L'analyse se concentre dans un premier temps sur les mécanismes d'absorption non-linéaire aux faibles excitations (largement inférieures au seuil d'ablation). Ensuite, l'évolution du plasma d'électrons libres est étudiée pour des fluences égales aux fluences seuils d'ablation mesurées dans le chapitre 2, puis, pour des fluences largement supérieures au seuil. L'évolution de la densité électronique et de la fréquence de collision est obtenue en utilisant les mesures de réflectivité et de profondeur d'ablation comparées au modèle de Drude-Lorentz.

Enfin, une conclusion générale reprend les principaux résultats et avancées obtenus au cours de cette thèse puis présente plusieurs perspectives intéressantes de continuation de ces travaux.

Bibliographie

1. D. Strickland and G. Mourou, "Compression of amplified chirped optical pulses", *Opt. Communications*, 56:219, (1985)
2. K. Sugioka, M. Meunier, and A. Piqué, "Laser Precision Microfabrication", Springer, (2010)
3. K. Sugioka and Y. Cheng, "Ultrafast lasers – reliable tools for advanced materials processing", *Light: Science & Applications* 3, e149 (2014)
4. J. Cheng, C.-S. Liu, S. Shang, D. Liu, W. Perrie, G. Dearden, K. Watkins, "A review of ultrafast laser materials micromachining", *Optics & Laser Technology* 46, 88–102 (2013)
5. A.Y. Vorobyev, C. Guo, "Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications", *Laser Photonics Rev.* 4, 3, 385-407 (2012)
6. F. Dausinger, F. Lichtner, and H. Lubatschowski, "Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications", volume 96, Springer (2004)
7. A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf, "Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues," *Appl. Phys. B* 81, 1015 (2005)
8. S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perelman, "Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses", *Phys. JETP* 39 (2), 375-377 (1974)
9. C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th ed., Dunod, Paris, 1998
10. M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky, and A. M. Rubenchik, "Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials", *J. Appl. Phys.* 85, 6803 (1999)
11. K. Sugioka and Y. Cheng, "Ultrafast Laser Processing: From Micro- to Nanoscale", Pan Stanford Publishing, (2013)

Chapitre 1 : Fondamentaux de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde

Sommaire

1.1 Introduction	16
1.2 Structure électronique d'un matériau	17
1.3. Electrons soumis au champ laser	19
1.3.1. Fonction diélectrique	19
1.3.2. Modèle de Drude	20
1.3.3. Modèle de Drude-Lorentz	21
1.3.4. Modèle du gaz de Fermi	24
1.4. Mécanismes de relaxation	25
1.4.1. Fréquence de collision électronique	26
1.4.2. Conductivité thermique électronique	29
1.4.3. Couplage électron phonon	30
1.5. Modèle à deux températures	30
1.6. Modifications structurales du matériau	32
1.7. Matériaux étudiés	34
1.7.1. Métaux	34
1.7.2. Diélectriques	37
1.8. Perspectives	37
Bibliographie	39

1.1 Introduction

Lors de l'absorption d'une impulsion laser par un solide, différents mécanismes complexes entrent en jeu sur des échelles de temps allant de quelques femtosecondes à quelques microsecondes [1-3]. Durant les dernières décennies, le développement de sources laser ultracourtes a permis l'étude de ces phénomènes fondamentaux et le développement d'une description chronologique de l'interaction. Dans ce premier chapitre le scénario classique de l'interaction laser-matière en régime de flux modéré (Intensité de 10^{12} - 10^{15} W/cm²) sera introduit pour des impulsions ultracourtes (femtosecondes) en décrivant les mécanismes entrant en jeu au cours des différentes étapes (Fig 1).

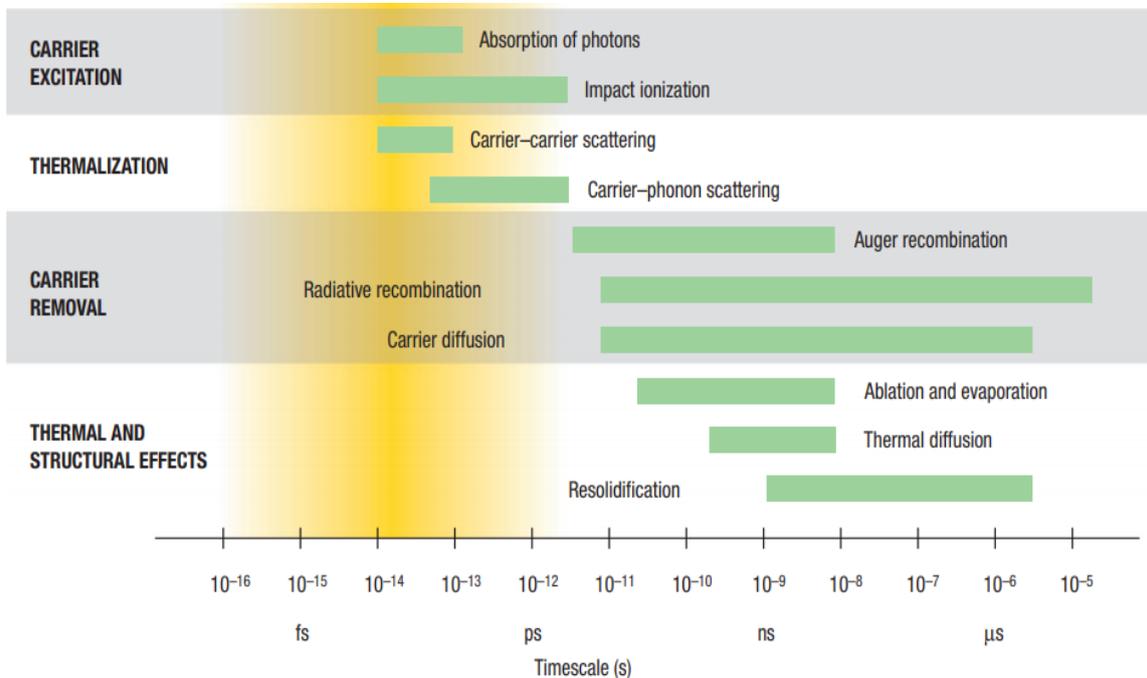


Figure 1 : Echelle de temps des mécanismes de l'interaction Laser-Solide [1].

Aux premiers instants de l'interaction, les photons du faisceau laser incident sont absorbés par les électrons des bandes externes du solide. Dans les matériaux conducteurs, au repos¹, les couches électroniques externes sont densément peuplées. L'absorption est linéaire, par mécanisme de Bremsstrahlung Inverse. En revanche, dans les matériaux isolants (diélectriques), peu d'électrons sont présents dans les couches externes. Une population d'électrons libres doit être créée par mécanismes de photoionisation. Initialement, l'absorption est donc fortement non linéaire. Les électrons

¹ Matériau au repos : Désigne le régime d'irradiation par de très faibles fluences/intensités pour lesquelles aucune modification significative de température (électronique et du réseau) et de permittivité n'ont lieu. La réponse optique du matériau est alors donnée par les formules de Fresnel et la permittivité complexe du matériau que l'on peut trouver de manière tabulée dans les encyclopédies (Handbook).

ionisés peuvent ensuite, comme dans les matériaux conducteurs, absorber linéairement les photons incidents. Ces mécanismes d'absorption entraînent une augmentation de l'énergie de la population électronique. Celle-ci se thermalise ensuite par collision électron-électron pour atteindre une température électronique T_e au bout d'un temps pouvant être de plusieurs dizaines de femtosecondes selon le matériau considéré [4-6]. Le système électron-ion est alors fortement hors équilibre, avec une température électronique élevée et une température ionique proche de la température au repos.

Dans un second temps, l'énergie contenue dans le sous-système électronique est transférée vers le réseau par des collisions électron-phonon. La dynamique de ce transfert (de quelques picosecondes à la centaine de picosecondes [7,8]) dépend des caractéristiques de couplage électron-phonon propre à chaque matériau et des caractéristiques du plasma créé. Au cours de cette étape, le plasma créé commence à se recombiner et l'énergie commence à être diffusée dans le solide par transport électronique et/ou thermique hors de la zone d'absorption.

Si l'impulsion laser est suffisamment intense, le transfert de l'énergie au réseau peut entraîner la création de contraintes mécaniques (onde de choc puis onde acoustique) et thermiques. L'énergie absorbée conduit alors à une élévation de pression et de température pouvant entraîner l'endommagement du matériau (rupture mécanique, dépassement du seuil de fusion, évaporation, explosion de phase).

Finalement, le matériau se refroidit, la matière fondue ou éjectée se resolidifie suite à la baisse de température du réseau. La température du matériau retrouve sa valeur au repos en un temps de l'ordre de la microseconde.

Au cours de ce chapitre, nous décrivons dans la section 1.2 la structure électronique des matériaux, puis les mécanismes spécifiques des différentes étapes seront expliqués en détail dans les sections 1.3 à 1.6. Enfin, à la lumière de cette description nous justifierons le choix des matériaux étudiés au cours de ce travail de thèse en précisant leurs caractéristiques dans la section 1.7.

1.2 Structure électronique d'un matériau

Un solide cristallin parfait est constitué par une répétition régulière dans l'espace d'unités structurales identiques en composition et orientation (atomes ou molécules) formant un arrangement périodique appelé réseau [9]. Chaque atome constituant le réseau possède un ensemble d'électrons que l'on peut classer en deux catégories en fonction de leur énergie :

1) Les électrons de cœur sont fortement liés à l'atome, ils occupent les orbitales de plus basses énergies. Ces électrons ne sont pas accessibles aux excitations optiques du laser utilisé au cours de cette thèse (Intensité $< 10^{15}$ W/cm² à 800 nm).

2) Les électrons des couches électroniques externes (orbitales de plus hautes énergies). Ce sont eux qui interviennent dans les liaisons chimiques et sont responsables des propriétés macroscopiques du solide. Au cours de l'interaction avec un rayonnement laser les photons interagissent avec les électrons des couches externes.

Les électrons dans un cristal sont soumis à un potentiel périodique généré par l'arrangement des ions, ce qui conduit à des valeurs discontinues d'énergies accessibles aux électrons. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de calculer la structure de bandes d'énergies interdites ou autorisées pour chaque solide. La bande de plus haute énergie remplie par les électrons d'un atome est appelée bande de valence. La bande permise d'énergie supérieure est appelée bande de conduction. Lorsque les électrons atteignent cette bande, ils sont détachés des ions et considérés comme des électrons libres. Les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande d'énergie interdite : le gap.

L'occupation des niveaux électroniques par rapport au gap a une forte influence sur les propriétés des matériaux. Lorsque le système a une température nulle, on définit le niveau de Fermi comme le plus haut état quantique occupé par les électrons. En fonction de la position du niveau de Fermi on distingue trois grandes classes de solide (Fig. 2).

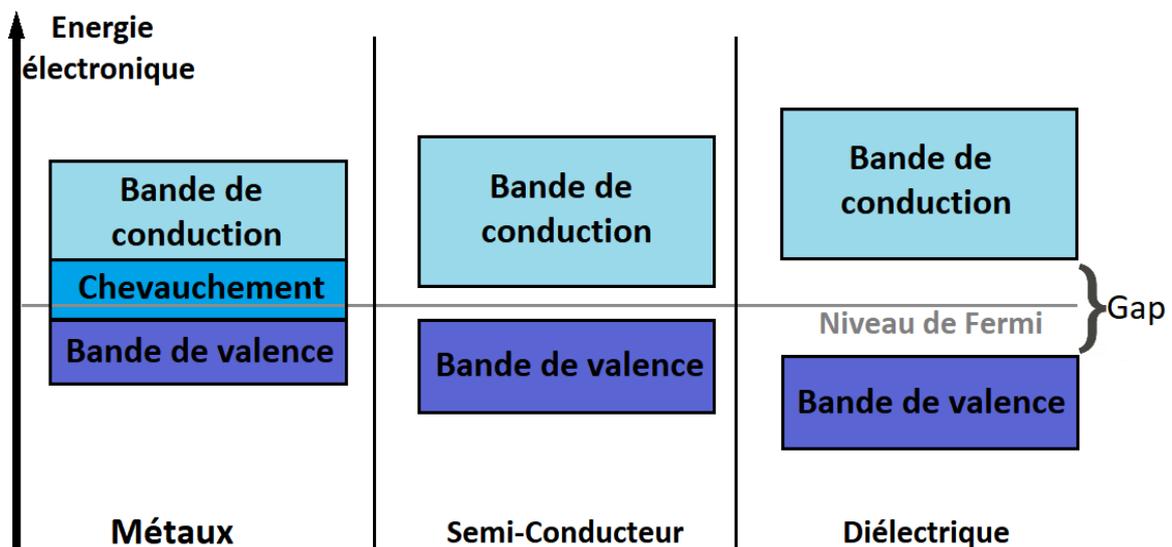


Figure 2 : Représentation schématique de la structure de bande des solides en fonction de leur classe (Métal, Semi-conducteur et Diélectrique).

-Les métaux : la bande de plus haute énergie est partiellement remplie. Les bandes de conduction et de valence se superposent et peuvent être assimilées à une seule bande remplie par les électrons de valence. Le niveau de Fermi se situe au cœur de la bande de conduction et un grand nombre d'électrons libres sont disponibles (de l'ordre de 10^{22} cm^{-3}), le matériau est dit conducteur (faible résistivité $\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [14]). Les électrons libres absorbent l'énergie laser linéairement.

-Les semi-conducteurs : les électrons de valence remplissent complètement une ou plusieurs bandes. Le niveau de Fermi est situé au-dessus d'une bande pleine (dans la bande interdite), la bande de conduction est vide. La valeur du gap est suffisamment faible ($\sim 1-3 \text{ eV}$) pour que l'énergie thermique (liée à la température du matériau)

puisse exciter un nombre important d'électrons vers la bande de conduction. En conséquence, la conductivité d'un matériau semi-conducteur varie fortement en fonction de sa température : plus la température est élevée, plus l'agitation thermique est élevée ce qui donne lieu à une forte conductivité. Les propriétés conductrices des semi-conducteurs (résistivité variant entre 10^{-2} et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [14]) sont moins élevées que celles des métaux et la densité d'électrons libres à température ambiante est faible (par exemple 10^{10} cm^{-3} dans le silicium pur à 300 K).

-Les diélectriques : comme pour les semi-conducteurs le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite. Cependant, la valeur du gap est plus élevée ($> \sim 3 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$). L'énergie thermique n'est donc pas suffisante pour promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, le matériau est un isolant (résistivité variant entre $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ to $\sim 10^{22} \Omega$ [14]). Seule l'absorption d'un rayonnement de forte énergie (UV) ou l'absorption d'un rayonnement (Visible ou IR) par des processus d'absorption non-linéaire permettent l'excitation des électrons vers la bande de conduction.

Au cours de ce travail de thèse nous nous concentrerons sur l'étude des métaux et des diélectriques interagissant avec une impulsion laser ultracourte (15-100 femtosecondes) centrée à 800 nm.

1.3. Electrons soumis au champ laser

1.3.1. Fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un solide peuvent être décrites à l'aide de la fonction diélectrique $\epsilon = n + i\kappa$, où n représente la partie réelle de l'indice de réfraction et κ est l'indice de réfraction imaginaire. κ est aussi appelé coefficient d'extinction et rend compte de l'atténuation de l'onde dans le milieu absorbant, il permet de calculer la profondeur de pénétration optique du laser dans le matériau (l_s) :

$$l_s = \frac{c}{2\omega_l \kappa} \quad (1)$$

c étant la vitesse de la lumière et ω_l étant la fréquence du laser. La modification de la fonction diélectrique ϵ suite à l'absorption d'une impulsion laser, par un métal ou un diélectrique, entraîne une modification des coefficients de réflexion (R) et de transmission (T). La valeur de ces coefficients est liée à l'évolution de la fonction diélectrique par les formules :

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 \text{ et } T = \frac{4\text{Re}(\sqrt{\epsilon})}{|\sqrt{\epsilon} + 1|^2} \quad (2)$$

1.3.2. Modèle de Drude

Le modèle de Drude décrit l'évolution de la fonction diélectrique suite à l'excitation de la population électronique par l'absorption d'une onde électromagnétique. Ce modèle est une application de la théorie cinétique des gaz à l'étude d'un solide. Le solide étant décrit comme un gaz d'électrons se déplaçant librement autour d'ions restant immobiles.

L'excitation de la population électronique par l'impulsion laser entraîne un transfert d'énergie au réseau par l'intermédiaire de collisions. Les collisions prises en compte dans le modèle sont les collisions entre les électrons eux-mêmes, et celles entre les électrons et les ions. On peut alors calculer la conductivité σ_e et la contribution du gaz d'électrons à la fonction diélectrique ϵ . Pour décrire l'évolution du gaz d'électrons libres, plusieurs hypothèses sont faites [9] :

- Les collisions sont considérées comme des événements instantanés modifiant la vitesse des électrons.

- L'interaction entre un électron et les autres électrons, et entre un électron et le réseau est négligée entre deux collisions.

- La probabilité qu'un électron subisse une collision par unité de temps est égale à $1/\tau$. τ est appelé le temps de relaxation.

- La population électronique atteint l'équilibre thermique uniquement par le biais de collisions. La relaxation électron-électron est un processus rapide, typiquement inférieur à 100 fs (Fig. 1). Les recombinaisons radiatives (photoémission) sont négligées car ces processus sont plus lents (de l'ordre de la nanoseconde).

- Les charges positives (ions) sont considérées comme immobiles.

Le champ électromagnétique du laser exerce sur les électrons de conduction du solide la force de Lorentz :

$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{V}_e \times \mathbf{B}) \quad (3)$$

Où \mathbf{E} est le champ électrique, \mathbf{V}_e la vitesse de l'électron et \mathbf{B} le champ magnétique. L'électron est aussi soumis à une force de frottement proportionnelle à $v_e \mathbf{V}_e$ où $v_e = 1/\tau$ est la fréquence de collision électronique. Dans notre régime d'intensité modérée ($I < 10^{15} \text{ W/cm}^2$) la norme du vecteur $\mathbf{V}_e \times \mathbf{B}$ est négligeable. L'équation du mouvement de l'électron peut alors s'écrire :

$$\frac{d\mathbf{V}_e}{dt} = -\frac{e}{m_e} \mathbf{E} - v_e \mathbf{V}_e \quad (4)$$

Avec e et m_e respectivement la charge et la masse de l'électron. Pour un champ laser oscillant à la pulsation ω_l , en régime harmonique les grandeurs \mathbf{V}_e et \mathbf{E} sont fonction du facteur $e^{-i\omega_l t}$.

La solution de l'équation 4 s'écrit alors :

$$\mathbf{V}_e = -\frac{e \mathbf{E}}{m_e(\nu_e - i\omega_l)} \quad (5)$$

Le courant macroscopique est transporté par les électrons de conduction, la densité de courant \mathbf{J} peut alors s'écrire: $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} = -en_e \mathbf{V}_e$. Où σ est la conductivité électrique et n_e la densité électronique. On obtient alors l'expression de la conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m_e(\nu_e - i\omega_l)} \quad (6)$$

Pour décrire la réponse du milieu au champ électrique, la permittivité diélectrique est utilisée. ϵ est liée à la conductivité par la formule $\epsilon = 1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega_l}$ [10,40]. L'évolution de la permittivité diélectrique s'écrit alors :

$$\epsilon_{Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_l(\omega_l + i\nu_e)} \quad (7)$$

Où $\omega_p^2 = \frac{e^2 n_e}{m^* \epsilon_0}$ est le carré de la fréquence plasma, e et m^* sont respectivement la charge et la masse effective de l'électron², n_e est la densité d'électrons libres, et ϵ_0 la permittivité du vide. La fréquence plasma correspond à la fréquence d'oscillation des électrons autour de leur position d'équilibre suite à l'écart à la neutralité induit dans le matériau (initialement neutre) par le champ électrique du laser.

1.3.3. Modèle de Drude-Lorentz

Pour décrire la réponse du solide en prenant en compte la réponse des électrons libres mais aussi celle des électrons liés, le modèle de Drude-Lorentz doit être utilisé en ajoutant un terme au modèle de Drude. La réponse des électrons liés est alors décrite par le terme: $\epsilon_{Lorentz}$ qui dépend de la structure de bande du matériau et de son état de remplissage. Dans le cas des irradiations utilisées au cours de cette thèse, les électrons proches du niveau de Fermi seront ainsi importants à considérer.

A. Cas des métaux :

La réponse des électrons liés $\epsilon_{Lorentz}$ est dépendante de la structure de bande (densité d'états électroniques) des métaux. $\epsilon_{Lorentz}$ décrit alors l'oscillation des électrons

² Masse effective : $m^* = \left(\frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \right)$ avec m_e la masse de l'électron et m_h la masse du trou. La masse effective permet de traiter l'électron (et les trous) évoluant dans un potentiel, comme des particules libres dont la masse effective varie.

liés, excités par des collisions inter-bandes (bandes s-p/ bande d). Ces oscillations sont calculées à l'aide de la formule [34] :

$$\varepsilon_{\text{Lorentz}} = \sum_{j=1}^k \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j} \quad (8)$$

Où f_j , ω_j , et Γ_j , sont respectivement la force de l'oscillateur, la fréquence et le taux de collision des électrons liés, excités par la transition inter-bandes j . La valeur de ces différents paramètres a été obtenue empiriquement pour différents métaux par Rakic [34] sur des matériaux au repos.

Le modèle de Drude-Lorentz dans le cas d'un métal s'écrit alors :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Drude}} + \varepsilon_{\text{Lorentz}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_l^2 + i\nu_e\omega_l} + \sum_{j=1}^k \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega_l^2) + i\omega_l\Gamma_j} \quad (9)$$

B. Cas des diélectriques :

Dans les matériaux diélectriques, transparent à la longueur d'onde du laser, initialement seule la partie réelle de la fonction diélectrique est non-nulle. L'absorption linéaire et le coefficient d'extinction κ sont négligeables. L'excitation laser crée une population d'électrons libres par photoionisation, ce qui a pour effet d'augmenter la valeur de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La description de la contribution des électrons de valence nécessiterait une connaissance détaillée de l'évolution temporelle de la distribution des charges dans les bandes de conduction et de valence. On peut cependant estimer en première approximation que la réponse des électrons liés évolue en fonction du ratio entre la densité électronique n_e et la densité d'électrons dans la bande de valence n_v . La réponse des électrons liés s'écrit [11]:

$$\varepsilon_{\text{Lorentz}} = (\varepsilon_0 - 1) \left(1 - \frac{n_e}{n_v}\right) \quad (10)$$

On peut écrire $\varepsilon_0 = n_0^2$, n_0 étant l'indice du matériau non perturbé). La permittivité, dans le cas des matériaux diélectriques, s'écrit alors :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Drude}} + \varepsilon_{\text{Lorentz}} = 1 + (n_0^2 - 1) \left(1 - \frac{n_e}{n_v}\right) - \left(\frac{\omega_p}{\omega_l}\right)^2 \frac{1}{1 + i\frac{\nu_e}{\omega_l}} \quad (11)$$

La nature du plasma créé par photoionisation peut être décrite à l'aide d'une quantité appelée densité critique n_{cr} , qui est égale à $n_{\text{cr}} = \frac{\varepsilon_0 m_e \omega_l^2}{e^2}$. Où e et m_e sont

respectivement la charge et la masse effective de l'électron, ϵ_0 est la permittivité du vide et ω_l la fréquence du laser.

La réponse optique du plasma change de régime selon le ratio entre la densité électronique et la densité critique :

- $n_e/n_{cr} < 1$: Le plasma est transparent à la fréquence optique ω_l .

- $n_e/n_{cr} > 1$: Le plasma devient écranteur à la fréquence optique ω_l et absorbe fortement l'énergie incidente.

La densité critique calculée avec la formule $n_{cr} = \frac{\epsilon_0 m_e \omega_l^2}{e^2}$ correspond à la densité critique d'un gaz d'électrons libres. Lorsque l'on considère l'interaction avec un solide possédant un indice de réfraction n_0 le claquage optique est atteint pour une densité critique effective n_{cr-eff} telle que $\text{Re}(\epsilon)=0$. Lorsque la condition $\omega_l > \nu_e$ est vérifiée, la densité critique effective est alors égale à $n_{cr-eff} = n_0^2 n_{cr}$.

L'évolution des propriétés optiques d'un matériau irradié par un champ laser dépend donc à la fois de l'évolution de la fréquence de collision électronique et de l'évolution de la densité électronique. Par exemple, sur la figure 3, l'évolution de la réflectivité d'un échantillon de SiO_2 a été tracée en fonction de la densité d'électrons libres pour différents temps de collision électronique (gauche) et en fonction de la fréquence de collision pour différentes valeurs de densité électronique (droite).

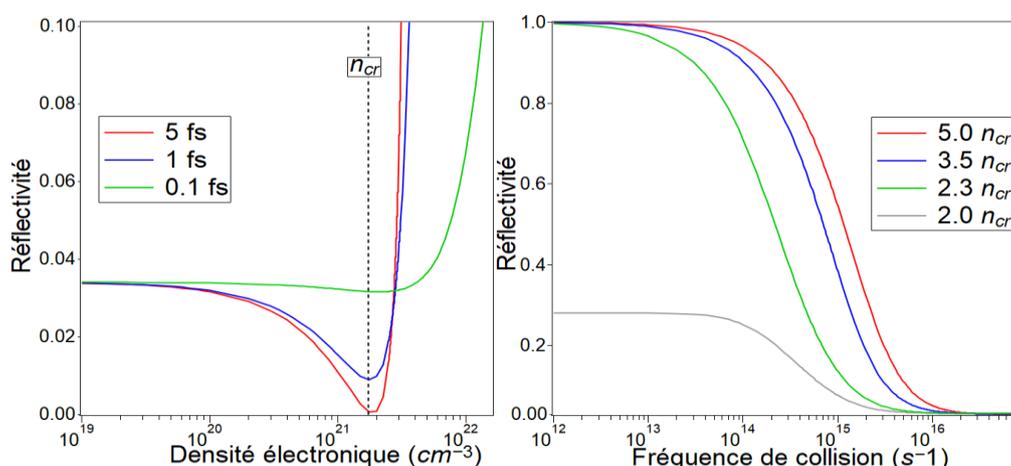


Figure 3 : Evolution de la réflectivité d'un échantillon de SiO_2 irradié par un laser à 800 nm, (Gauche) en fonction de la densité électronique pour 3 temps de collision électronique, (Droite) en fonction de la fréquence de collision pour 4 valeurs de densité électronique.

Pour une fréquence de collision donnée, l'augmentation de la densité d'électrons libres entraîne dans un premier temps une baisse de réflectivité jusqu'à ce que la densité électronique soit proche de la densité critique n_{cr} . Ensuite pour $n_e > n_{cr}$ la réflectivité augmente avec la densité électronique, de manière plus importante pour de faibles fréquences de collision. A une valeur de densité électronique fixe, l'augmentation de la

fréquence de collision (suite à l'excitation de la population électronique) entraîne une baisse de réflectivité de l'échantillon (Fig.3, Droite).

1.3.4. Modèle du gaz de Fermi

Le modèle de Drude-Lorentz permet de décrire, grâce à la théorie cinétique des gaz, l'absorption d'une onde laser par les électrons libres d'un solide. Ce modèle est cependant limité et ne permet pas de décrire la dynamique d'un système lorsque la température électronique est inférieure à la température de Fermi : $T_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}}}{2m_e k_B}$ où \hbar est la constante de Planck, n_e est la densité d'électrons libres, m_e la masse électronique et k_B est la constante de Boltzmann. Dans ce cas, le principe d'exclusion de Pauli doit être appliqué aux électrons. La population électronique n'est plus décrite par une distribution de Maxwell-Boltzmann comme dans la théorie cinétique des gaz mais par une distribution de Fermi-Dirac [14] décrivant un gaz de Fermi.

Dans un gaz de Fermi, l'énergie d'une particule (un fermion) est donnée par la formule $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ où k est le vecteur d'onde de la particule considérée. Lorsque le gaz de Fermi est dans son état fondamental (à température nulle), les fermions occupent les niveaux de plus basses énergies avec une probabilité égale à 1. La région occupée est alors décrite par une sphère de rayon k_F appelée sphère de Fermi. La valeur de k_F est donnée par l'équation 12 :

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

n_e étant la densité d'électrons libres. On peut ensuite définir l'énergie de Fermi E_F , comme l'énergie des électrons de la dernière couche occupée lorsque le gaz de Fermi est dans son état fondamental :

$$E_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}}}{2 m_e} \quad (13)$$

La probabilité qu'un niveau d'énergie E soit occupé dans le cas d'un gaz de Fermi à l'équilibre thermique est donnée par la distribution de Fermi $f(E)$, l'interaction entre particules étant négligée :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T_e}\right)} \quad (14)$$

Où μ est le potentiel chimique du gaz électronique, k_B est la constante de Boltzmann et T_e est la température électronique. Un exemple de distributions de Fermi pour différentes valeurs de température électronique est tracé sur la figure 4. L'augmentation de l'énergie interne de la population électronique (augmentation de T_e) entraîne une

augmentation de la probabilité qu'un électron soit dans un état électronique situé au-delà du niveau de Fermi.

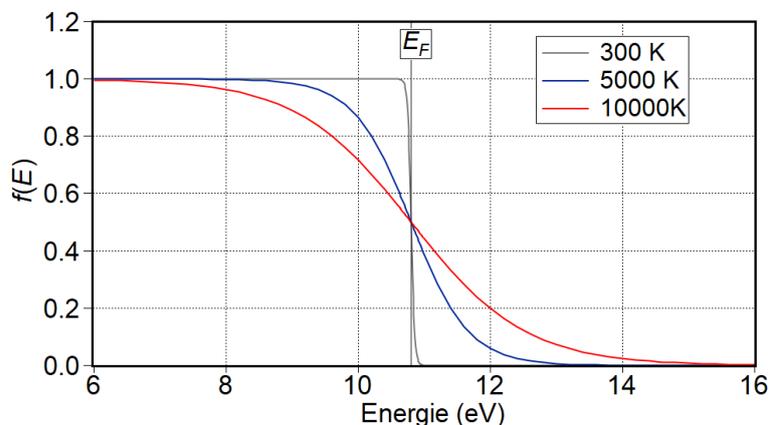


Figure 4 : Exemple de distribution de Fermi-Dirac pour différentes valeurs de température électronique, cas de l'Aluminium ($E_F=10,8$ eV).

Le nombre d'états susceptibles d'être occupés à une énergie donnée, appelé densité d'états électronique (DOS): $g(E)$, est lié à la densité électronique et à la distribution de Fermi par la formule :

$$n_e = \int_0^{\infty} g(E)f(E)dE \quad (15)$$

La densité d'états électronique, et son évolution en fonction de T_e , est un paramètre ayant une influence importante sur les propriétés des solides (couplage électron-phonon, capacité thermique électronique). Dans le cas le plus simple où le modèle de l'électron libre peut s'appliquer, $g(E)$ évolue proportionnellement à \sqrt{E} . Toutefois, dans les métaux de transition caractérisés par la présence de niveaux électroniques associés à la bande d, la DOS évolue pour prendre en compte la présence de ces électrons. Dans la partie 1.7, la DOS des métaux étudiés au cours de ce travail de thèse sera présentée en détail.

1.4. Mécanismes de relaxation

L'absorption des photons incidents par les électrons entraîne une augmentation de l'énergie interne de la population électronique. Suite à cette augmentation rapide, différents mécanismes de relaxation ont lieu. La fréquence de collision des électrons chauffés augmente. Une partie du flux d'énergie est diffusée dans le solide par les électrons et dans le même temps une partie de l'énergie est transférée au réseau par l'intermédiaire de collision électron-phonon entraînant à terme l'élévation de sa température localement et dans la région environnante par diffusion. Ces différents mécanismes seront détaillés dans cette section.

1.4.1. Fréquence de collision électronique

Dans un solide au repos, la fréquence de collision est dominée par les collisions entre les électrons et le réseau (phonon). Cette fréquence de collision détermine les propriétés optiques du solide non excité, pouvant être calculées avec le modèle de Drude-Lorentz. Le chauffage de la population électronique par l'impulsion laser entraîne une déformation de la distribution de Fermi-Dirac (Partie 1.3.4) vers une distribution énergétique hors-équilibre. La population d'électrons se thermalise ensuite par l'intermédiaire de collisions électron-électron et retrouve une distribution de Fermi-Dirac permettant de définir la température électronique T_e . Selon le matériau considéré et l'intensité de l'excitation, le temps de thermalisation peut durer de quelques femtosecondes à quelques centaines de femtosecondes [4,41]. La fréquence de collision électron-électron augmente ensuite lorsque la température électronique augmente. Si l'intensité de l'impulsion est suffisamment importante, lorsque le matériau subit de fortes excitations et devient un plasma dense, les collisions prépondérantes ont lieu entre les électrons et les ions.

La fréquence de collision électronique ν_e est un paramètre dont la connaissance est nécessaire pour pouvoir appliquer le modèle de Drude-Lorentz et calculer l'évolution des paramètres optiques du matériau. Elle dépend de l'énergie absorbée par la population d'électrons libres et donc de la température des électrons (T_e) et du réseau (T_i). Pour calculer l'évolution de ν_e en fonction de ces températures on se place dans deux cas limites [12,13] : (1) Le modèle du solide froid où la température électronique est inférieure à la température de Fermi (T_F) et (2) le modèle du plasma chaud lorsque T_e est supérieure à T_F . La température de Fermi ($T_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n_e)^{2/3}}{2 m_e k_b}$ où \hbar est la constante de Planck, k_b la constante de Boltzmann et m_e la masse de l'électron) est la température correspondant à l'énergie de Fermi E_F , désignant l'énergie du plus haut état quantique occupé par les électrons, lorsque la température du matériau est nulle.

Le calcul de la moyenne harmonique des fréquences dans chacun des deux cas limites permet d'obtenir l'évolution de la fréquence de collision électronique sur l'ensemble de la gamme de température considérée. Les modèles développés dans les paragraphes suivant sont applicables aux matériaux ayant une forte densité électronique dans la bande de conduction : les métaux. On peut cependant considérer qu'après photoionisation par un laser ultracourt, les matériaux diélectriques ont une densité d'électrons libres suffisamment élevée (matériau dit « metal-like ») dont la fréquence de collision est régie par les mêmes modèles.

1.4.1.1. Limite du solide froid ($T_e < T_F$)

Le champ électromagnétique du laser interagit initialement avec un solide à température ambiante dont la structure de bande est préservée. Les photons sont absorbés par les électrons de conduction dont l'énergie augmente. Ces électrons excités

sont diffusés à la fois par les phonons et par les autres électrons. Lorsque la température électronique est faible (matériau au repos) la fréquence de collision est dominée par la diffusion des électrons par les phonons. La fréquence de collision électron-phonon s'écrit [38]:

$$\nu_{e-ph} = \frac{3}{2} C_\omega \frac{k_B T_i}{\hbar} \quad (16)$$

Où T_i est la température du réseau, k_b est la constante de Boltzmann, \hbar est la constante de Planck et C_ω est une constante ajustable pour retrouver les valeurs de réflectivité au repos.

Lorsque la température électronique augmente les électrons de conduction sont soumis à des collisions à l'intérieur de chaque bande énergétique. La théorie des liquides de Fermi permet de décrire l'évolution de la fréquence de collision d'un électron excité ayant une énergie E dans une population électronique thermalisée à la température T_e [6,39]:

$$\nu_{ee} = \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_p (\pi k_B T_e)^2 + (E - E_F)^2}{128 E_F^2} \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T_e}\right)} \quad (17)$$

Où ω_p est la fréquence plasma, n_e est la densité électronique, e et m_e sont la charge et la masse électronique, ϵ_0 est la permittivité du vide, E est le niveau d'énergie d'un électron et E_F est l'énergie de Fermi.

Lorsque $(E - E_F) < k_B T_e$ (faibles excitations) cette équation se simplifie sous la forme :

$$\nu_{ee} = \frac{\pi^4 k_B^2 \sqrt{3} \omega_p}{256 E_F^2} T_e^2 \quad (18)$$

Finalement, lorsque $T_e < T_F$ le temps séparant deux collisions s'écrit :

$$\tau_{cold} = \frac{1}{\nu_{e-ph} + \nu_{e-e}} \quad (19)$$

1.4.1.2. Limite du plasma chaud ($T_e > T_F$)

Lorsque la température électronique dépasse la température de Fermi le système évolue vers un plasma dont les collisions sont dominées par les interactions avec les ions. Ces collisions de type Coulombienne sont décrites par la formule de Spitzer [12,15]:

$$\nu_{sp} = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{Z e^4 m_e n_e}{(m_e k_b T_e)^{3/2}} \ln \Lambda \quad (20)$$

Z est le nombre d'électrons libres par atome. $\ln \Lambda$ est le logarithme coulombien avec $\Lambda = \left[1 + \left(\frac{b_{max}}{b_{min}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$. Le paramètre de collision maximum s'écrit $b_{max} = \frac{\left(\frac{k_b T_e}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}}}{\max(\omega_p; \omega_l)}$,

ω_l étant la fréquence du laser et le paramètre de collision minimum est $b_{min} = \max\left(\frac{Ze^2}{k_b T_e}; \frac{\hbar}{(m_e k_b T_e)^{1/2}}\right)$.

1.4.1.3. Fréquence de collision sur l'ensemble des températures électroniques

La distance parcourue par un électron entre deux collisions doit rester supérieure à la distance moyenne d entre deux ions. Cette distance minimale est définie par le rayon de l'ion telle que $d = \left(\frac{3}{4\pi n_a}\right)^{1/3}$, où n_a est la densité atomique. Pour que cette hypothèse physique soit vérifiée, une fréquence de coupure ν_c est introduite. La condition est alors vérifiée si $v_e < \nu_c = \frac{V_e}{d}$ [12] où V_e est la vitesse électronique. Dans les deux cas limites considérés précédemment (solide froid et plasma chaud), cette vitesse est égale à $V_E = \left(V_{Fermi}^2 + \frac{k_b T_e}{m_e}\right)^{1/2}$ [12].

Pour obtenir la fréquence de collision électronique sur l'ensemble des domaines de température électronique considérés on définit la fréquence de collision totale comme la moyenne harmonique des fréquences dans chaque cas limite (solide froid et plasma chaud).

$$\nu_e^{-2} = (\nu_{e-ph} + \nu_{e-e})^{-2} + \nu_c^{-2} + \nu_{sp}^{-2} \quad (21)$$

L'évolution de la fréquence de collision électronique en fonction de la température électronique calculée à partir des équations 18 à 21 est tracée sur la figure 4 (Gauche). Ce calcul a été réalisé en considérant un échantillon d'Aluminium irradié par une impulsion laser ayant une longueur d'onde de 800 nm. A partir de l'évolution de la fréquence de collision électronique (Eq. 16 :21), la réflectivité a été calculée grâce au modèle de Drude (Eq. 7). Son évolution en fonction la température électronique pour un échantillon d'Aluminium irradié par un laser à 800 nm est tracée sur la figure 4 (Droite).

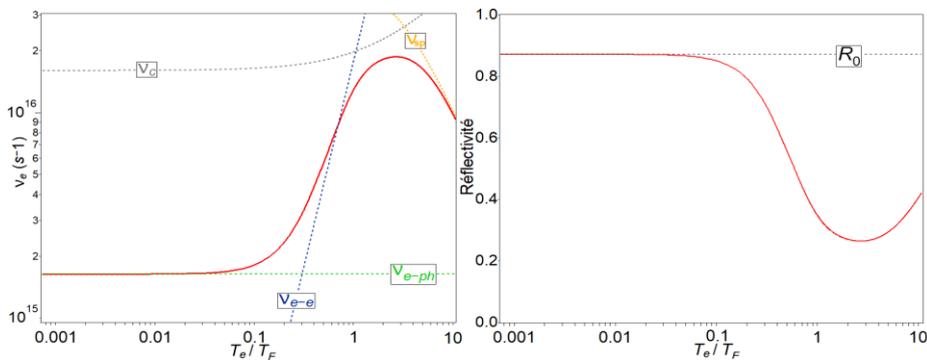


Figure 4 : Evolution de la fréquence de collision électronique (Gauche) et de la réflectivité (droite) en fonction de la température électronique (Cas de l'Aluminium, laser à 800 nm)

[39].

Lorsque la température électronique est faible ($<0,05 T_F$), la fréquence de collision est initialement dominée par la fréquence de collision électron-phonon qui dépend de la température du réseau. Cette fréquence de collision définit la valeur de réflectivité au repos. Puis, pour des températures électroniques situées entre 0,1 et $\sim 1 T_F$, les collisions électron-électron sont dominantes, la fréquence de collision augmente avec la température électronique et la réflectivité diminue. Enfin, lorsque $T_e > T_F$, les collisions sont décrites par le modèle du plasma chaud (Formule de Spitzer). Dans ce régime d'interaction la fréquence de collision décroît en $T_e^{-3/2}$ et la réflectivité réaugmente.

1.4.2. Conductivité thermique électronique

Dans un métal ou dans un plasma d'électrons libres la plus grande partie du flux de chaleur est transportée par les électrons. Deux phases peuvent être distinguées pour le transport électronique de l'énergie dans le solide (voir fig. 1).

1) Dans les premières dizaines de femtosecondes suivant l'excitation, lorsque la population électronique n'est pas encore thermalisée, les électrons peuvent pénétrer dans le solide avec un mouvement balistique. Ce transport balistique advient lorsque le libre parcours moyen de l'électron est supérieur à la profondeur de pénétration optique du laser dans le matériau. Le mouvement de ces électrons chaud se fait à une vitesse de l'ordre de la vitesse de Fermi ($\sim 10^6$ m/s) [3,7].

2) Lorsque la population électronique s'est thermalisée par collision électron-électron, elle est définie par une distribution de Fermi et une température électronique T_e . Le transport de l'énergie est alors régi par les collisions électroniques définies dans la partie 1.4.1. Ainsi, la conductivité thermique électronique κ_e peut s'exprimer en fonction de la fréquence de collision et de la température électronique [12] :

$$\kappa_e = \kappa_0 \frac{(n_e k_b^2 T_e)}{m_e v_e} \quad (21)$$

En remplaçant v_e par sa valeur dans le régime à basse température électronique (Eq. 16) la conductivité évolue en fonction de T_e/T_i et dans la limite du plasma chaud (Eq. 20) la conductivité est proportionnelle à $T_e^{5/2}$. On peut alors écrire directement la valeur de la conductivité thermique électronique en fonction de la température électronique et de celle du réseau [6, 16-17]:

$$\kappa_e = \kappa_0 \frac{BT_e}{(AT_e^2 + BT_i)} \quad (22)$$

A et B étant des constantes d'ajustement tabulées [16]. Au cours de l'impulsion, on peut considérer en première approximation que la température du réseau reste faible en comparaison de la température électronique. Dans ce cas, la conductivité κ_e aura tendance à être plus faible (transport ralenti) pour les fortes températures électroniques.

1.4.3. Couplage électron phonon

Le transfert d'énergie entre les électrons et les atomes du réseau est caractérisé par le terme de couplage électron-phonon. En utilisant le modèle de l'électron libre, Kaganov [18] a exprimé la valeur de cet échange d'énergie en fonction des températures du réseau T_i , des électrons T_e et du temps de relaxation électronique τ . Lorsque la température électronique est supérieure à la température de Debye et à celle du réseau, le taux de transfert d'énergie des électrons vers le réseau par unité de volume s'écrit [19] :

$$\frac{\partial E_e}{\partial t} = g(T_i - T_e) ; g = \frac{\pi^2 (m_e C_s^2 n_e)}{6 \tau T_e} \quad (23)$$

Où m_e est la masse électronique, C_s est la vitesse du son, n_e est la densité électronique et τ est le temps de collision électronique. Le temps de collision électronique τ caractérise les collisions entre électrons et les phonons, dont la valeur en fonction de T_i est donnée par l'équation 16 ($\tau_{e-ph} \propto 1/T_i$). Ce temps de collision a été estimé en faisant l'hypothèse d'une température électronique égale à celle du réseau [18,19], dans ce cas le temps de collision devient proportionnel à l'inverse de la température électronique $\tau \propto 1/T_e$. En introduisant la valeur de τ dans l'équation 23, on obtient alors une valeur de couplage électron phonon g constante. Cette valeur constante est propre à chaque matériau et est utilisée dans de nombreux travaux.

Il a cependant été montré expérimentalement [20-22] que l'utilisation d'une valeur de couplage constante n'est valable que pour les faibles températures électroniques. Lors de l'interaction avec des impulsions intenses, la forte excitation thermique fait que les électrons situés sous le niveau de Fermi gagnent de l'énergie et vont contribuer aux collisions électroniques. Dans ce cas, la dépendance du couplage en fonction de la température électronique n'est pas triviale, et la densité d'états de chaque matériau doit être prise en compte.

Lin et al. [19] ont réalisé ce calcul pour les métaux en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). L'évolution de la valeur du couplage g en fonction de T_e obtenues pour chaque métal sera utilisée dans nos modèles théoriques et présentée dans la section 1.7.

Dans les matériaux diélectriques, l'évolution du paramètre de couplage dépend de la densité d'électrons libre n_e , et peut s'écrire $g = g_0 n_e^{2/3}$ où g_0 est une constante dépendant du matériau [56].

1.5. Modèle à deux températures

La description des échanges d'énergie entre la population d'électrons libres et le réseau peut être décrite par un modèle prenant en compte à la fois la diffusion de l'énergie par les électrons et du couplage de cette énergie aux phonons du réseau. Ce

modèle s'appelle le modèle à deux températures (TTM) et a été introduit par Anisimov [23] en 1974. Le temps de thermalisation de la population électronique est considéré comme négligeable, on peut alors définir une température pour la population électronique : T_e et la température du réseau : T_i . La diffusion de l'énergie ainsi que les échanges entre les électrons et le réseau sont décrits par deux équations :

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} (\kappa_e [T_e] \frac{\partial T_e}{\partial x}) - g (T_e - T_i) + S(x,t) \\ C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} (\kappa_i [T_i] \frac{\partial T_i}{\partial x}) + g (T_e - T_i) \end{aligned} \quad (24)$$

C_e et C_i sont les capacités thermiques des électrons et du réseau. Ces grandeurs correspondent respectivement à l'énergie qu'il faut transférer aux électrons ou au réseau pour augmenter leur température d'un Kelvin. Au cours de nos calculs, pour les métaux, nous utiliserons les valeurs de C_e évoluant en fonction de la température électronique calculées par Lin [19] (voir sect. 1.7.1). Dans le cas des diélectriques, à forte excitation, la capacité thermique des électrons peut être approximée avec la formule $C_e = \frac{3}{2} k_B n_e$, où k_B est la constante de Boltzmann et n_e la densité électronique. κ_e est la conductivité thermique électronique (décrite dans la sect. 1.4.2) et g est la valeur du couplage électron-phonon (décrite dans la section 1.4.3).

Le modèle à deux températures sera utilisé en vue d'évaluer la réponse optique pendant l'impulsion. Dans ce domaine temporel, le transport de l'énergie hors de la zone focale est alors essentiellement assuré par les électrons. Nous négligerons donc le terme concernant la conductivité thermique du réseau κ_i dans l'équation 24.

$S(x,t)$ est le terme source du chauffage laser que l'on peut exprimer :

$$S(x,t) = \alpha A I(x,t) e^{-\alpha x} \quad (25)$$

Où α^{-1} est l'épaisseur de pénétration optique, A le coefficient d'absorption, $I(x,t)$ l'intensité laser et x est la composante spatiale (selon l'axe optique). En connaissant les caractéristiques de l'impulsion ainsi que celles du matériau, l'évolution des températures électronique et ionique peut donc être calculée au cours du temps, et être utilisée dans le calcul des propriétés optiques du matériau via l'évolution de la fréquence de collision et le modèle de Drude-Lorentz.

De plus, grâce au calcul des températures atteintes par le matériau on peut estimer les possibles modifications engendrées par le laser sur le matériau en fixant des critères d'endommagement/ablation selon la température électronique ou du réseau atteinte.

L'hypothèse initiale réalisée par le modèle à deux températures, à savoir une thermalisation instantanée de la population électronique (permettant de définir T_e), peut se révéler inadaptée dans le cas d'interaction avec des impulsions ultracourtes

(inférieures à 100 fs). En effet, le temps de thermalisation est alors possiblement supérieur à la durée d'impulsion [41,42]. Pour prendre en compte la population d'électron non-thermalisée initiale, des modèles revisitant le TTM ont été proposés [17,42]. Un terme est alors ajouté dans les équations pour prendre en compte les échanges entre les électrons non-thermiques et le réseau et entre les électrons non-thermiques et les électrons thermalisés. Au cours du chapitre 3 de ce manuscrit de thèse, nous comparerons les résultats expérimentaux obtenus à des simulations réalisées avec le modèle à deux températures ce qui nous permettra d'estimer l'importance d'une prise en compte du temps de thermalisation de la population électronique.

1.6. Modifications structurales du matériau

L'augmentation des températures électronique et ionique suite à l'absorption et au transfert de l'énergie laser peut entraîner des modifications du matériau avec des mécanismes d'endommagement (fusion) ou d'ablation (enlèvement de matière). Plusieurs processus, ayant lieu sur des échelles de temps différentes, peuvent être responsables de ces modifications.

1. Lorsque l'énergie stockée dans la population électronique a été transférée au réseau et que le matériau se retrouve à l'équilibre thermique, le solide subit des modifications si la température du réseau dépasse un certain seuil. Les phénomènes d'ablation dépendent alors des conditions de pression et de température atteintes par le matériau. Dans le cas d'interaction avec des impulsions longues (durée d'impulsion supérieure ou égale au temps de couplage électron-phonon) l'équilibre électron-ion est atteint pendant le chauffage laser. Les processus thermiques sont associés à des transitions de phase à l'équilibre. Les modifications sont alors dues à la fusion ou à la vaporisation [24-25]. En revanche, lors de l'utilisation d'impulsions subpicosecondes pour lesquelles des conditions fortement hors équilibre ont cours ($T_e \gg T_i$), le matériau subit de rapides et fortes variations de pression et de température entraînant des états métastables [26-28], les critères de température de fusion ou de vaporisation à l'équilibre ne sont plus forcément valables.

2. Ablation électrostatique : Dans les métaux, si l'énergie acquise par les électrons suite à l'absorption est supérieure au travail de sortie, ils sont alors éjectés du solide. Dans les diélectriques les électrons doivent acquérir en plus une énergie équivalente au potentiel d'ionisation [8]. La séparation de charge entraîne alors la création d'un champ électrique qui conduit à l'ablation d'ions si sa force est supérieure à l'énergie de liaison du matériau.

3. Explosion Coulombienne : L'ionisation du solide suite à l'absorption de l'impulsion entraîne une séparation des charges entre les électrons et les ions. La force de répulsion Coulombienne entre les ions peut alors être supérieure à la force de cohésion des

atomes et entrainer l'ablation. Ce phénomène a été observé dans les matériaux diélectriques [29]. Cependant, dans les métaux où la densité électronique est élevée et où les électrons ont une forte mobilité, un phénomène d'écrantage empêche l'ablation par explosion Coulombienne.

4. Explosion de phase : Suite à l'absorption d'une impulsion ultracourte, un liquide métastable peut être créé par sur-chauffage du réseau (conditions thermodynamiques fortement hors équilibre). L'explosion de phase a alors lieu lorsque la température du réseau à la surface du matériau avoisine la température critique ($T_i \sim 0.9 T_c$) [26, 30]. On observe alors une nucléation homogène dans la couche de liquide surchauffé et le matériau subit une transition rapide vers une phase constituée de vapeur et de gouttes liquides.

5. Ablation photomécanique (spallation) : L'ablation photomécanique a lieu lorsque le temps de chauffage du matériau (temps de couplage électron-phonon) est inférieur au temps requis pour la relaxation (par expansion) du volume chauffé. Le chauffage du matériau a lieu à volume constant ce qui crée des contraintes de compression. Ces contraintes deviennent ensuite des contraintes de traction pouvant être d'intensité suffisante pour provoquer la rupture mécanique du matériau ou la pulvérisation de la couche fondue à la surface du matériau [31-32, 43]. Les étapes de l'ablation photomécanique sont détaillées sur la figure 5 [43].

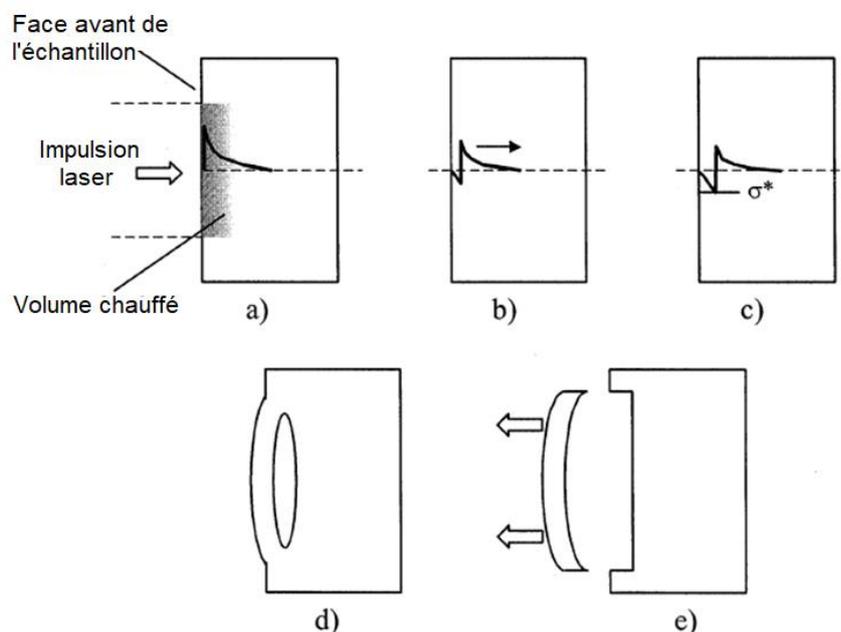


Figure 5 : Etapes du mécanisme de photo-spallation [43]: (a) l'expansion thermique du volume chauffé par l'impulsion laser crée des contraintes mécaniques; (b) Lors de la propagation de la contrainte depuis la surface, une composante de contrainte de traction se développe avec une amplitude croissante ; (c) A une certaine profondeur, la contrainte de traction est plus importante que la résistance à la traction σ^* (« tensile strength »), le matériau se fracture ; (d,e) Détachement et éjection de matière depuis la face avant.

1.7. Matériaux étudiés

1.7.1. Métaux

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'ablation en régime ultracourt (durée d'impulsion inférieure à 100 fs) de cibles métalliques et diélectriques. Pour cela, nous avons réalisé différentes mesures expérimentales (seuil d'ablation, bilan d'énergie) avec des durées d'impulsions allant de 15 fs à 100 fs. Malgré un grand nombre d'études théoriques portant sur l'interaction entre des impulsions ultracourtes et les métaux, peu de données expérimentales sont disponibles, en particulier pour des durées d'impulsions inférieures à 100 fs. Le premier objectif de cette thèse est donc d'apporter un ensemble de résultats concernant les seuils d'ablation et l'évolution de la réflectivité pour quatre métaux : L'Aluminium, le Cuivre, le Nickel et le Tungstène. Cet ensemble de données devra nous permettre de mieux comprendre les caractéristiques entrant en jeu dans les mécanismes d'absorption et d'ablation. L'importance de certains paramètres physiques (Densité des états, collisions inter-bandes, temps de thermalisation de la population électronique) lors de l'interaction en régime ultracourt sera évaluée à l'aide des résultats expérimentaux obtenus.

Dans cette perspective, les métaux ont été sélectionnés pour leurs caractéristiques physiques différentes que ce soit au niveau électronique ou thermodynamique. Ces caractéristiques sont détaillées ci-dessous et résumées dans le tableau 1. La densité d'états électroniques (DOS) de ces métaux [19], ainsi que l'évolution du paramètre de couplage électron-phonon et de la capacité thermique électronique sont tracés sur les figures 6 et 7. Les DOS tracées sur la fig. 6 ont été calculées pour un matériau au repos, et peuvent évoluer fortement suite à l'excitation de la population électronique [35]. L'effet de cette excitation pour les différents métaux sera discuté en détail dans le chapitre 3, au regard des mesures de réflectivité obtenues.

L'Aluminium est un métal pauvre (ou métal de post-transition). Sa densité d'états électronique est tracée sur la figure 6, son évolution en fonction de l'énergie électronique E est en bon accord avec le modèle de l'électron libre (évolution en \sqrt{E}). De ce fait, le paramètre de couplage électron-phonon g évolue peu en fonction de la température électronique (Fig. 7, [19]) et la capacité thermique électronique C_e évolue proportionnellement à T_e (Fig. 7, [19]). D'un point de vue thermo-physique, il possède les enthalpies de fusion et d'évaporation les plus faibles des quatre métaux étudiés.

Le Cuivre est un métal de transition : Un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète. L'évolution de sa DOS (Fig.6, [19]) montre une forte densité d'états située ~ 2 eV sous la bande de Fermi. Ces états sont associés à la bande électronique d . Ainsi, lorsque la température électronique dépasse les 3000 K les électrons de la bande d commencent à être excités thermiquement vers la bande s [19]. L'excitation des électrons de la bande d joue un rôle significatif dans l'évolution de la valeur de couplage électron-phonon, cette valeur pouvant augmenter d'un facteur 10

avec l'augmentation de la température électronique (Fig. 7) et sur la valeur de la capacité électronique qui n'évolue pas de manière linéaire en fonction de T_e .

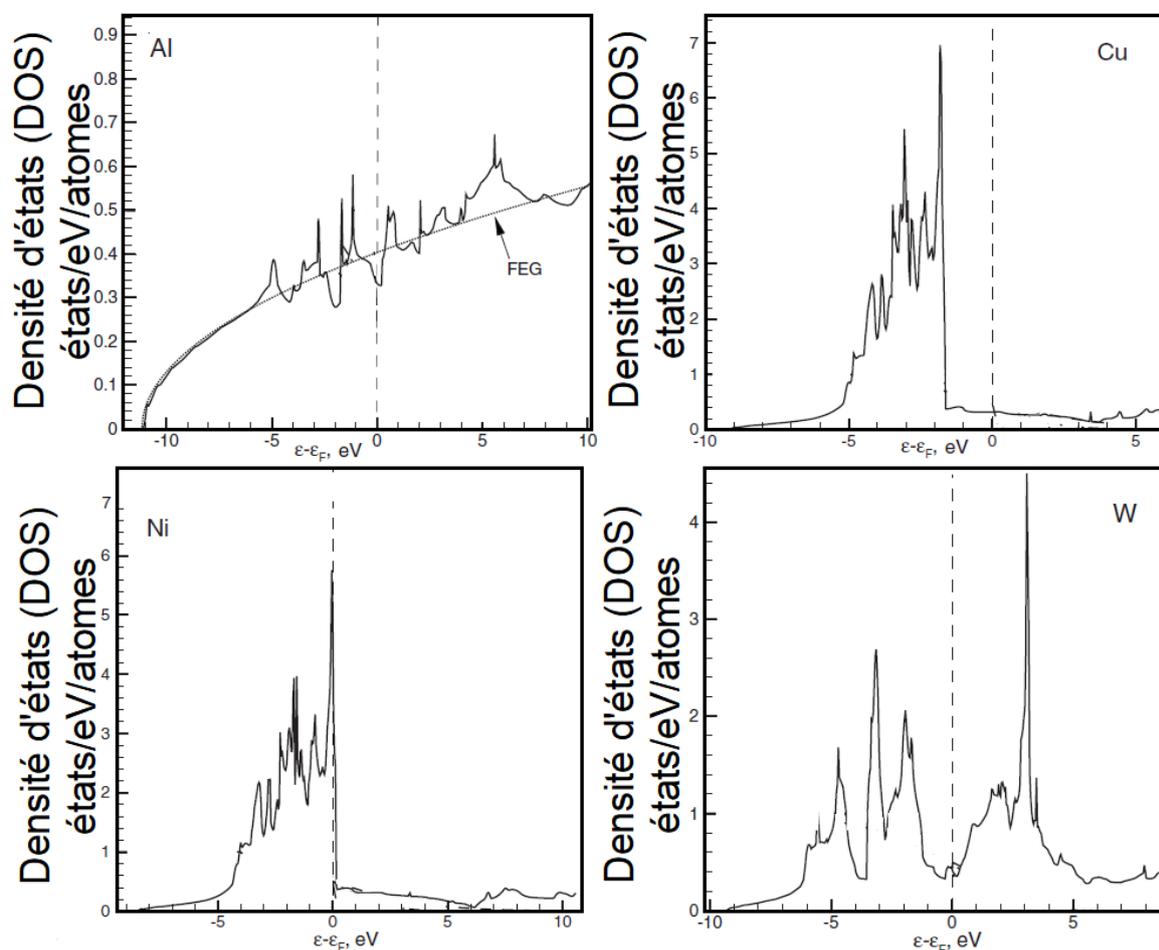


Figure 6 : Densité d'états électroniques des métaux étudiés [19].

Le Nickel est aussi un métal de transition. Il possède une forte densité d'états associés à la bande d présente au niveau de Fermi (Fig. 6). Ces électrons autour du niveau de Fermi sont facilement excitable thermiquement et l'excitation laser va entraîner une forte modification de la distribution des états. De plus, l'augmentation de la température électronique entraîne un décalage du potentiel chimique vers des énergies supérieures hors de la bande d [35]. Ce décalage réduit la contribution des électrons de cette bande au couplage électron-phonon et entraîne une diminution de la valeur de celui-ci (fig. 7). Cette évolution négative du paramètre de couplage est différente de celle des trois autres métaux.

Enfin, le Tungstène, un métal de transition, possède une forte densité d'états associé à la bande d, présents sur une gamme d'énergie allant de ~ -5 eV à $\sim +5$ eV. Cependant, la densité d'états au niveau de Fermi est plus faible, et les niveaux densément peuplés sont séparés par une énergie que l'on peut associer à un pseudo-gap. Lorsque la température électronique dépasse les 3000K les électrons de la bande d commencent à être excités thermiquement et jouent un rôle significatif dans l'évolution de la valeur de couplage

électron-phonon, cette valeur pouvant augmenter d'un facteur 6 avec l'augmentation de la température électronique. Parmi les quatre métaux étudiés au cours de cette thèse, le Tungstène possède les plus hautes températures de fusion (3695 K), d'évaporation (5826 K) et les enthalpies de fusion et d'évaporation les plus hautes.

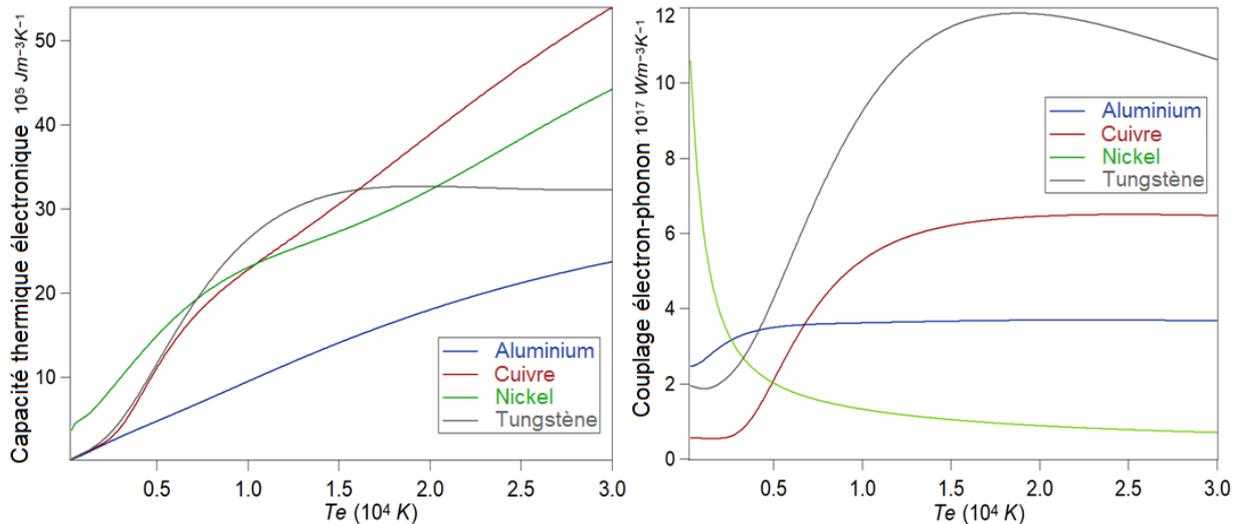


Figure 7 : Evolution de la capacité électronique (gauche) et du couplage électron-phonon (droite) en fonction de la température électronique pour les 4 métaux étudiés [19].

Matériaux	Aluminium	Cuivre	Nickel	Tungstène
Masse molaire (g.mol⁻¹)	26,98	63,55	58,69	183,84
Densité atomique (m⁻³)	6,02 10 ²⁸	8,49 10 ²⁸	9,13 10 ²⁸	6,32 10 ²⁸
Masse volumique (g.cm⁻³)	2,70	8,96	8,90	19,3
T° de fusion (K)	933	1357	1728	3695
T° d'évaporation (K)	2792	2835	3186	5826
Enthalpie de fusion et d'évaporation (kJ/mol)	10,79-294,0	13,05-300,3	17,48-370,4	35,4-824,0
T° de Debye (K)	426	315	440	405
Module de Young (GPa)	69	124	214	406
Réflectivité (à 800 nm)	0,87	0,96	0,69	0,50
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Nombre d'électrons libres	3	1	2	2
Energie de Fermi (eV)	10,8	7,05	11,7	9,2
Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	237	401	90,7	174
Structure cristalline	FCC	FCC	FCC	CC

Tableau 1 : Caractéristiques des métaux au repos [9,33-34]

1.7.2. Diélectriques

De la même manière que pour les métaux, deux diélectriques ont été choisis pour étudier l'évolution de l'absorption en fonction de la fluence, ainsi que les caractéristiques du matériau en régime d'ablation pour des impulsions inférieures à 100 fs. Les matériaux diélectriques choisis pour ce travail de thèse sont la silice fondue (SiO_2) et le saphir (Al_2O_3). Ils sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans la fabrication de composants optiques. L'obtention d'information de tenue au flux (Fluence seuil d'ablation) présente alors un intérêt applicatif. Ces matériaux possèdent une large bande interdite (7,5-8,9 eV [46:48] pour SiO_2 et 8,9 eV [45] pour Al_2O_3) et sont donc initialement transparents pour un rayonnement laser centré à 800 nm. L'étude de l'évolution de l'absorption permettra de mettre en lumière l'importance des mécanismes de photoionisation.

Les caractéristiques thermophysiques de SiO_2 et Al_2O_3 sont résumées dans le tableau 2. U_b désigne l'énergie de rupture des liaisons chimiques, pouvant être choisie comme critère d'énergie à absorber pour déclencher un processus d'ablation en régime ultracourt [49].

Une différence importante entre la silice fondue et le saphir est le temps de relaxation des électrons excités dans la bande de conduction. En effet, la silice fondue est considérée comme un matériau piègeur, des études ont montré que le temps de relaxation par recombinaison était de 150 à 250 fs [50:52]. En revanche, le saphir, qui est un matériau non piègeur, a un temps de recombinaison plus long, de l'ordre de la picoseconde [53].

Matériaux	SiO_2	Al_2O_3
Masse molaire (g.mol^{-1})	60,08	101,96
Densité atomique (m^{-3})	$6,6 \cdot 10^{28}$	$1,175 \cdot 10^{29}$
Masse volumique (g.cm^{-3})	2,20	3,98
T° de fusion (K)	1873	2323
T° d'évaporation (K)	2503	3253
Module de Young (GPa)	72	345
Enthalpie de fusion (kJ/cm^3)	5,04	11,5
U_b (kJ.cm^{-3})	54	62
Valeur de la bande interdite (eV)	7,5-8,9	8,9
Réflectivité (800 nm)	0,0337	0,0758

Tableau 2 : Caractéristiques des matériaux diélectriques au repos [36:37,49:53]

1.8. Perspectives

L'interaction entre une impulsion femtoseconde et un solide est un enchainement de mécanismes complexes, qui ont été décrit chronologiquement dans ce chapitre.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous intéresserons particulièrement aux premières phases de l'interaction, c'est-à-dire à l'absorption d'une impulsion ultracourtes (inférieures à 100 fs) et à ses conséquences sur le matériau. Nous nous appuyerons pour cela sur un montage expérimental permettant de réaliser des bilans d'énergie (mesure de réflexion et de transmission) sur les matériaux présentés précédemment.

Des mesures d'absorption en régime ultracourt ont déjà été réalisées sur des matériaux diélectriques [54,55], nous poursuivrons ce travail en réalisant une analyse en fonction de la durée d'impulsion, ce qui nous aidera à développer un scénario des mécanismes d'absorption sur une large gamme de fluence.

Ces mesures seront étendues aux métaux, où les résultats expérimentaux pour des impulsions inférieures à 100 fs sont plus rares. Cet ensemble de résultats expérimentaux devront nous permettre de sonder les caractéristiques des matériaux (densité électronique, fréquence de collision) au cours de l'absorption, et ainsi de pouvoir comparer les différences et les points communs dans l'absorption d'une impulsion femtoseconde par un métal ou un diélectrique. Cette description pourra être réalisée à différents niveaux d'excitations, et particulièrement dans les conditions d'ablation.

Bibliographie

1. S. K. Sundaram and E. Mazur, "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses", *Nature Materials*, 1:217 (2002)
2. B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. Von Der Linde, S.I. Anisimov, "Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation", *Appl. Phys. A* 79, 767–769 (2004)
3. J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Gdde, U. Conrad, V. Jhnke, E. Matthias, "Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals", *Chem. Phys.* 251, 237 - 258 (2000)
4. W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom, J. Bokor, "Electron thermalization in gold", *Phys. Rev. B* 46, 13592-13595, (1992)
5. N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée, "Nonequilibrium electron dynamics in noble metals", *Phys. Rev. B* 61 (24), 16 956 (2000)
6. B.Y Mueller, B. Rethfeld, "Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions", *Phys. Rev. B* 87, 035139 (2013)
7. S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Gdde, E. Matthias, "The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals" *Appl. Phys. A* 69, S99–S107 (1999)
8. E.G Gamaly, A.V. Rode, B. Luther-Davies, V.T. Tikhonchuk, "Ablation of solids by femtoseconds lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics" *Phys. Plasmas* 9, 949 (2002)
9. C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th ed., Dunod, Paris, 1998
10. A.M. Prokhorov, V.I. Konov, I. Ursu, I.N. Mihailescu, "Laser heating of metals", *The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics* (1990)
11. E. G. Gamaly and A. V. Rode, "Transient optical properties of dielectrics and semiconductors excited by an ultrashort laser pulse", *J. Opt. Soc. Am. B* 31, No. 11 (2014)
12. K. Eidmann, J. Meyer ter Vehn, T. Schlegel, and S. Huller, "Hydrodynamic simulations of subpicosecond laser interaction with solid-density matter". *Phys. Rev. E*, 62(1): 1202-1214 (2000)

13. B. Chimier, V. T. Tikhonchuk and L. Hallo, "Heating model for metals irradiated by a subpicosecond laser pulse", *Phys. Rev. B* 75, 195124 (2007)
14. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique des Solides*, EDP Sciences, Les Ulis, (2002)
15. L. Spitzer and R. Härm, "Transport phenomena in a completely ionized gas", *Phys. Rev.* 87, 977 (1953)
16. M. Chen, H.F. Xu, Y.F. Jiang, L.Z. Sui, D.J. Ding, H. Liu, M.X. Jin, "Modeling of femtosecond laser damage threshold on the two-layer metal films", *Appl. Surf. Sci.* 257, 1678 (2010)
17. G.D. Tsibidis, "ultrafast dynamics of non-equilibrium electrons and strain generation under femtosecond laser irradiation of Nickel", *Appl. Phys. A*; 124:311 (2018)
18. M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 31, *Sov. Phys. JETP* 4, 173 (1957)
19. Z. Lin, L.V. Zhigilei "Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium", *Phys. Rev. B.* 77, 075133 (2008)
20. J. K. Chen and J.E. Beraun, "Modelling of ultrashort laser ablation of gold films in vacuum", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 5, 168–173 (2003).
21. J. K. Chen, W. P. Latham, and J. E. Beraun, "The role of electron–phonon coupling in ultrafast laser heating", *J. Laser Appl.*, Vol. 17, 63-68 (2005)
22. B.H. Christensen, K. Vestentoft, P. Balling, "Short-pulse ablation rates and the two-temperature model", *Appl. Surf. Sci.* 253, 6347–6352 (2007)
23. S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perelman, "Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses", *Phys. JETP* 39 (2), 375-377 (1974)
24. M. Guillermin, "Etude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés. Physique Université" Jean Monnet - Saint-Etienne, (2009) Français. <tel-00395196v2>
25. P. Lorazo, L.J. Lewis and M. Meunier, "Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation", *Phys. Rev. B* 73, 134108 (2006)

26. A. Miotello, R. Kelly, "Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamics critical temperature", *Appl. Phys. A* 69, S67-S73 (1999)
27. C. Cheng, X. Xu, "Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation", *Phys. Rev. B* 72, 165415 (2005)
28. M.E. Povarnitsyn, T.E. Itina, M. Sentis, K. V. Khishenko and P. R. Levashov, "Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals", *Phys. Rev. B, Phys. B*, 75, 235414 (2007)
29. R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi and I.V. Hertel, "Surface Charging and Impulsive Ion Ejection During Ultrashort Pulsed Laser Ablation", *Phys. Rev. Lett.* V.88, 097603-1, (2002)
30. N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, "Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion", *Appl. Phys. A* 73, 199-208 (2001)
31. G. Paltauf and P. E. Dye, "Photomechanical Processes and Effects in Ablation", *Chem. Rev.*103, 487–518 (2003)
32. L.V. Zhigilei et al, Z. Lin and D.S. Ivanov, "Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion", *J. Phys. Chem. C.*, 113, 11892–11906 (2009)
33. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edn. (CRC Press, London, 2003–2004)
34. A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices", *Appl. Opt.* 37, 5271-5283 (1998)
35. E. Bévilion, J.P. Colombier, V. Recoules, R. Stoian, "Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium: A first-principles study". *Physical Review B.* 89, 115117 (2014)
36. I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica", *J. Opt. Soc. Am.* 55, 1205-1208 (1965)
37. I. H. Malitson, M. J. Dodge, "Refractive Index and Birefringence of Synthetic Sapphire", *J. Opt. Soc. Am.* 62, 1405 (1972)

38. E.G. Gamaly, A.V. Rode, "Physics of ultra-short laser interaction with matter: From phonon excitation to ultimate transformations" (Review), *Progress in Quantum Electronics* 37, 215 – 323, (2013)
39. D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids*, Benjamin, New York, USA, (1966)
40. B. Chimier, "Modélisation des processus physiques hors équilibres lors de l'interaction d'une impulsion laser sub-picoseconde avec une cible métallique", *Université Bordeaux 1* (2008)
41. M. Van Kampen, J. T. Kohlhepp, W. J. M. de Jonge, B. Koopmans, R. Coehoorn, "Sub-picosecond electron and phonon dynamics in nickel", *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 6823-6834, (2005)
42. E. Carpene, "Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two temperature model", *Phys. Rev. B* 74, 024301 (2006)
43. G. Paltauf and P.E. Dyer, "Photomechanical Processes and Effects in Ablation", *Chem. Rev.* 103, 487-518 (2003)
44. E. Bévilion, R. Stoian, J.Ph. Colombier, Nonequilibrium optical properties of transition metals upon ultrafast electron heating, *J. Phys.: Condens. Matter* 30, 385401 (2018)
45. S. Ciraci and I.P. Batra, "Electronic-structure of alpha-alumina and its defect states", *Phys. Rev. B*, 79, 982 (1983)
46. L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz, "Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica," *Phys. Rev. Lett.* 89, 186601 (2002)
47. A.Q. Wu, I.H. Chowdhury, X. Xu, "Femtosecond laser absorption in fused silica: numerical and experimental investigation", *Phys. Rev. B* 72, 085128 (2005)
48. S.S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R.E. Russo, G. Petite, and P. Martin, "Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics," *Appl. Phys. A* 79, 1695 (2004)
49. T. Q. Jia, Z.Z. Xu, R.X. Li, D.H. Feng, X.X. Li, C.F. Cheng, H.Y. Sun, N.S. Xu, and H.Z. Wang, "Mechanisms in fs-laser ablation in fused silica", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 9, 5166 (2004)
50. P.N. Saeta, and B.I. Greene, "Primary relaxation processes at the band edge of SiO₂," *Phys. Rev. Lett.* 70, 3588 (1993)
51. P. Audebert, Ph. Daguzan, A. Dos Santos, J.C. Gauthier, J.P. Geindre, S. Guizard, G. Hamoniaux, K. Krastev, P. Martin, G. Petite, and A. Antonetti, "Space-time observation of an electron gas in SiO₂," *Phys. Rev. Lett.* 73, 1990 (1994).

52. P. Martin, S. Guizard, Ph. Daguzan, G. Petite, P. d'Oliveira, P. Meynadier, and M. Perdrix, "Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals", *Phys. Rev. B*, 55, 5799 (1997)
53. F. Quéré, S. Guizard, P. Martin, G. Petite, O. Gobert, P. Meynadier, M. Perdrix, "Ultrafast carrier dynamics in laser-excited materials: subpicosecond optical studies" *Appl. Phys. B* 68, 459 (1999)
54. M. Lebugle, "Etude des phénomènes d'absorption laser en régime femtoseconde pour l'ablation de matériaux diélectriques", Aix-Marseille Université (2013)
55. C. Pasquier, "Ablation d'une cible solide diélectrique par une impulsion ultrabrève dans l'air", Aix-Marseille Université (2018)
56. B. Chimier, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal, and J. C. Kieffer, "Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime", *Phys. Rev. B* 84, 094104 (2011)

Chapitre 2 : Mesure du seuil d'ablation en régime ultracourt

Sommaire

2.1 Introduction et objectifs	46
2.2 Expériences et procédures	47
2.2.1. Montages expérimentaux	47
2.2.2. Caractérisation du faisceau	50
2.2.3. Principe de l'expérience et outils d'analyse post-mortem	51
2.2.4. Caractéristiques des échantillons étudiés	53
2.3 Mesure du seuil d'ablation des métaux en fonction de la durée d'impulsion	55
2.3.1. Résultats expérimentaux	55
2.3.2. Seuil d'ablation : Calcul théorique	62
2.4 Mesure du seuil d'ablation des diélectriques en fonction de la durée d'impulsion	64
2.4.1. Résultats expérimentaux	64
2.4.2. Seuil d'ablation : Calcul théorique	67
2.5 Conclusion et perspectives	69
Bibliographie	70

2.1 Introduction et objectifs

L'interaction laser en régime femtoseconde avec un matériau métallique ou diélectrique présente de nombreux intérêts scientifiques et techniques en recherche fondamentale et dans l'industrie [1,2]. En effet, les lasers femtosecondes ont la capacité d'usiner les matériaux en limitant l'impact des effets thermiques [1,3,4] ce qui en fait des outils idéaux pour de nombreuses applications (usinage, applications médicales, etc...). Dans ce cadre, le développement de modèles prédictifs pour la description de l'interaction est nécessaire que ce soit pour un meilleur contrôle de la modification des matériaux ou pour estimer la résistance d'un matériau donné au rayonnement laser. L'amélioration de ces modèles implique la compréhension de phénomènes complexes à différentes échelles de temps, des femtosecondes aux nanosecondes, comprenant l'excitation du matériau par le laser puis le transfert de l'énergie qui entraîne l'ablation lorsque le dépôt d'énergie est suffisamment intense [5-7]. Ces mécanismes ont été détaillés lors du chapitre 1. Dans ce contexte, la réalisation d'expériences avec des impulsions plus courtes que le temps de couplage électron-phonon permet d'étudier en détails les processus fondamentaux se déroulant dans le matériau excité jusqu'aux échelles de temps de l'ordre de quelques femtosecondes.

Au cours de ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux d'une étude sur l'évolution des seuils d'ablation de métaux (Al, Cu, Ni et W) et de matériaux diélectriques (SiO_2 et Al_2O_3) pour des durées d'impulsions de 15, 30, 50 et 100 fs avec un laser centré à 800 nm. Dans la littérature peu de données sont disponibles concernant les seuils d'ablation des métaux en régime mono-tir pour des impulsions inférieures à 100 fs. Ce chapitre permettra donc d'apporter un ensemble de données nouvelles dans ce régime peu exploré expérimentalement. L'ensemble des fluences seuils ont été obtenues dans des conditions expérimentales similaires ce qui permettra une comparaison précise entre les matériaux.

Pour développer une première analyse théorique sur l'évolution des seuils d'ablation en régime ultracourt, des formules d'échelle, proposées notamment dans [8], seront utilisées. Le calcul des fluences seuil à l'aide de ces formules nécessite de faire des hypothèses sur les mécanismes d'ablation entrant en jeu. La comparaison avec les résultats expérimentaux permettra donc d'apporter un premier éclairage sur les caractéristiques de l'ablation, avec une comparaison entre les différents métaux, ainsi qu'une comparaison entre les métaux et les diélectriques.

Le dispositif et la méthode expérimentale des mesures de seuil d'ablation sont décrits dans la partie 2.2. Les résultats expérimentaux et l'analyse concernant les métaux sont présentés dans la partie 2.3, puis les résultats et l'analyse concernant les matériaux diélectriques sont présentés dans la partie 2.4.

2.2 Expériences et procédures

2.2.1. Montages expérimentaux

Les expériences de ce travail de thèse ont été réalisées en utilisant la ligne 5.a dans la salle ASUR [9,10] du laboratoire LP3. Cette ligne laser délivre un faisceau de polarisation linéaire, avec une durée d'impulsion de ~ 30 fs et un taux de répétition de 100 Hz. La longueur d'onde du laser est centrée autour de 800 nm (voir figure 1) et l'énergie maximale est de 1 mJ avec des fluctuations tir à tir inférieures à 1% rms.

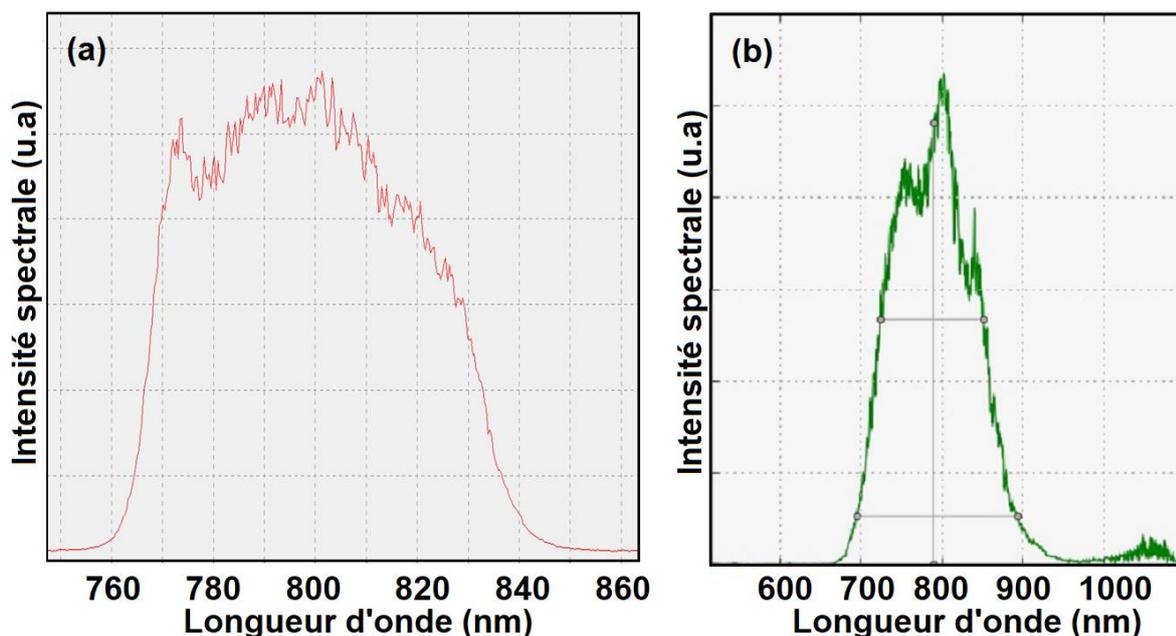


Figure 1 : (a) Spectre de la ligne 5-a (largeur à mi-hauteur $\cong 70$ nm, [765-830 nm])
 (b) Spectre de la ligne XPW (largeur à mi-hauteur $\cong 160$ nm [720-860 nm]).

Deux montages expérimentaux différents, schématisés sur la Fig. 2, ont été utilisés selon les durées d'impulsion choisies, pour s'adapter au mieux aux contraintes posées par l'utilisation d'impulsions ultracourtes. En effet, le montage A permet d'accéder à des durées d'impulsion allant de 30 fs à 100 fs en étirant temporellement (chirp) le faisceau à l'aide d'un compresseur à réseau. Pour atteindre des durées d'impulsion plus courtes (15 fs) le faisceau est dirigé dans un tube XPW (Cross-polarized wave generation) permettant un élargissement spectral (720-860 nm) par effets non linéaires. Le signal pompe est ensuite supprimé à l'aide de deux paires de polariseurs à Brewster. Le signal XPW est recomprimé par un ensemble de miroirs chirpés et traverse une paire de lames de verre prismatiques (SiO_2 wedges) pour un ajustement fin de la phase spectrale. On obtient finalement un faisceau ayant une durée de 15 fs avec une énergie maximale de 15 μJ et des fluctuations tir à tir de $\sim 2,5$ % rms.

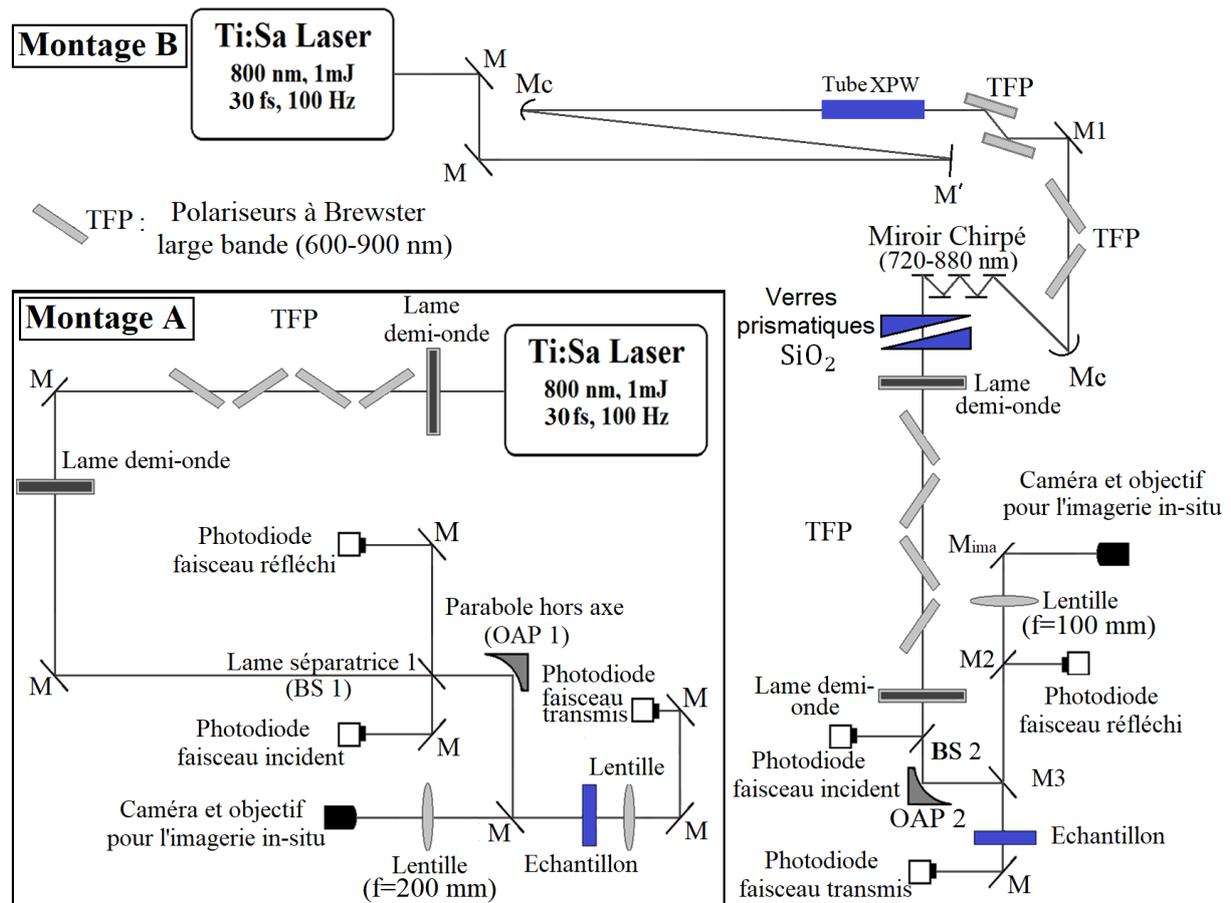


Figure 2: Montages expérimentaux

Montage A (expériences à 30, 50 and 100 fs): M: Miroirs diélectriques à faible dispersion à 45° d'incidence (750 – 850 nm), OAP1: Parabole hors axe (Argent) (Distance focale effective EFL = 152,4 mm), lame séparatrice 1: Réflexion/Transmission large bande de 50% à 45° (en polarisation verticale) pour la gamme de longueurs d'onde : 700 nm - 950 nm.

Montage B (15 fs): M: Miroirs diélectriques à faible dispersion à 45° d'incidence (750 – 850 nm) ; M' : Miroirs diélectriques à faible dispersion à 0° d'incidence (750 – 850 nm) ; M1: Miroir Argent faible dispersion; Mc: Miroir métallique concave (5 m de rayon de courbure) pour la focalisation du faisceau pompe et collimation du faisceau XPW; Tube XPW: avec fibre optique pour filtrer spatialement le faisceau pompe et deux cristaux non linéaires BaF₂ pour l'élargissement spectral; OAP 2 : Parabole hors axe (Or) (EFL = 50,8 mm); M3: Miroir diélectrique réflectivité de 67% à 45° pour la gamme de longueurs d'onde 720 nm - 880 nm; M2: Miroir diélectrique à faible dispersion à 45° d'incidence (720 – 880 nm).

XPW est un processus non-linéaire dégénéré du troisième ordre [47:48]. L'onde incidente, polarisée linéairement, traverse un cristal non-linéaire entraînant la création d'une onde à la polarisation croisée ayant un spectre élargi d'un facteur $\sqrt{3}$. Notre montage utilise deux cristaux de fluorure de Baryum (BaF₂) montés en cascade (Fig. 3), dont la distance est optimisée pour améliorer le contraste de conversion. La conversion non-linéaire au travers des deux cristaux, et en amont, le filtrage spatial en champ

lointain, peuvent modifier la distribution modale du faisceau. Sur notre montage expérimental, les cristaux non-linéaires sont positionnés dans le vide.

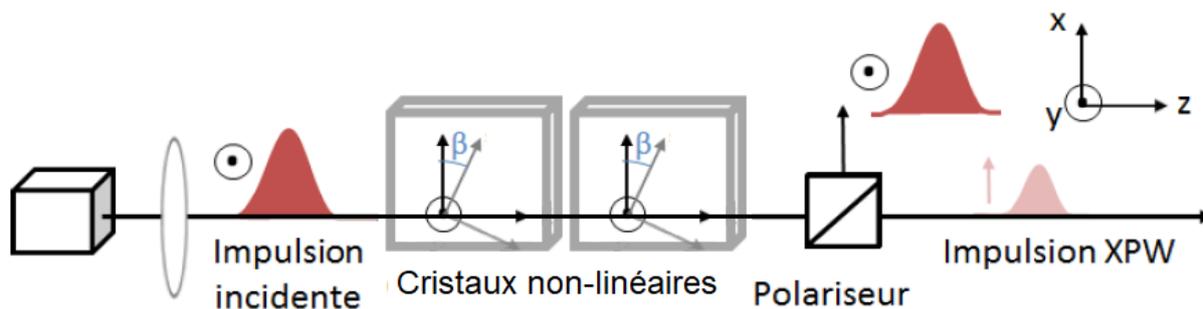


Figure 3 : Schéma de l'expérience de génération de signal XPW avec deux cristaux (BaF_2) montés en cascade [49].

Pour focaliser le faisceau à la surface de l'échantillon, une parabole hors axe à 90° (152,4 mm de distance focale sur le montage expérimental A, et 50,8 mm de distance focale sur le montage expérimental B) est utilisée. La différence de parabole hors-axe selon le montage expérimental a été choisie pour deux raisons. En sortie du tube XPW, l'énergie du faisceau est plus faible que sur la ligne 5.a. La focalisation différente du montage B permet alors d'obtenir un rayon sur cible plus petit et donc d'avoir accès à des fluences plus importantes. De plus, lors de nos expériences, l'intensité du laser peut atteindre $\sim 4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Dans ces conditions, la propagation du faisceau dans l'air est affectée par l'effet Kerr (autofocalisation) et par la création d'un plasma avant la cible (défocalisation). L'utilisation d'une parabole hors-axe avec une distance focale effective plus courte permet alors de réduire la sensibilité aux effets non linéaires et de travailler avec un faisceau non perturbé par la propagation dans l'air sur une plus grande gamme de fluence.

Le nombre d'ouverture $NO=f/D$ (où f est la distance focale et D le diamètre du faisceau) utilisé est cependant similaire dans les deux expériences. En effet, avant focalisation le faisceau de la ligne 5.a a un diamètre $D_A \cong 11,5 \text{ mm}$, soit $NO_A=13,3$, et le faisceau XPW a un diamètre $D_B \cong 3,5 \text{ mm}$ soit $NO_B=14,5$. De fait, si l'on exclut toute diaphragmation du faisceau incident avant les paraboles hors-axe, les taches focales sont de diamètres similaires ce qui implique finalement les mêmes contraintes de collection des signaux et des incertitudes de mesure similaires. L'utilisation d'un second montage se justifie donc aussi pour promouvoir les mêmes tailles de tache ce qui sera important pour la comparabilité des résultats. Une vérification des potentielles influences de ce changement de montage sera réalisée dans la partie 2.3.1.

Sur les deux bancs expérimentaux l'énergie incidente est contrôlée à l'aide d'une lame demi-onde combinée à un ensemble de polariseurs positionnés à l'angle de Brewster. Avant chaque série de tir la puissance incidente est mesurée à l'aide d'un Wattmètre, ce qui permet de déduire l'énergie incidente. Puis pour chaque tir une photodiode acquiert la valeur du signal incident. En calibrant le signal lu par la photodiode avec celui du Wattmètre on obtient la mesure de l'énergie incidente pour chaque tir. Les photodiodes

collectant les signaux réfléchis et transmis sont utilisées pour la mesure de l'évolution de l'absorption en fonction de la densité d'énergie surfacique qui sera nommée par la suite fluence. Les résultats de ces expériences seront présentés dans les chapitres 3 et 4. Une lame demi-onde supplémentaire est insérée avant la parabole hors axe pour varier la polarisation du faisceau lors de l'interaction laser-cible, par exemple lors d'expériences de métrologie d'endommagement de composants optiques. Sauf mention contraire, toutes les expériences présentées par la suite sont réalisées en polarisation linéaire (horizontale) et en incidence normale.

2.2.2. Caractérisation du faisceau

Avant chaque expérience le faisceau est caractérisé spatialement. Pour cela on mesure son profil spatial à l'aide d'un analyseur de faisceau CCD (Gentec : 14 bits, pixels de taille $6,45 \times 6,45 \mu\text{m}$) et d'un objectif de microscope. Le grossissement du système d'imagerie est déterminé à l'aide d'un réseau de calibration (mire de Ronchi de 200 lignes/mm) dont l'espacement des raies est connu, on peut alors calibrer la caméra pour mesurer la taille du rayon sur cible (waist).

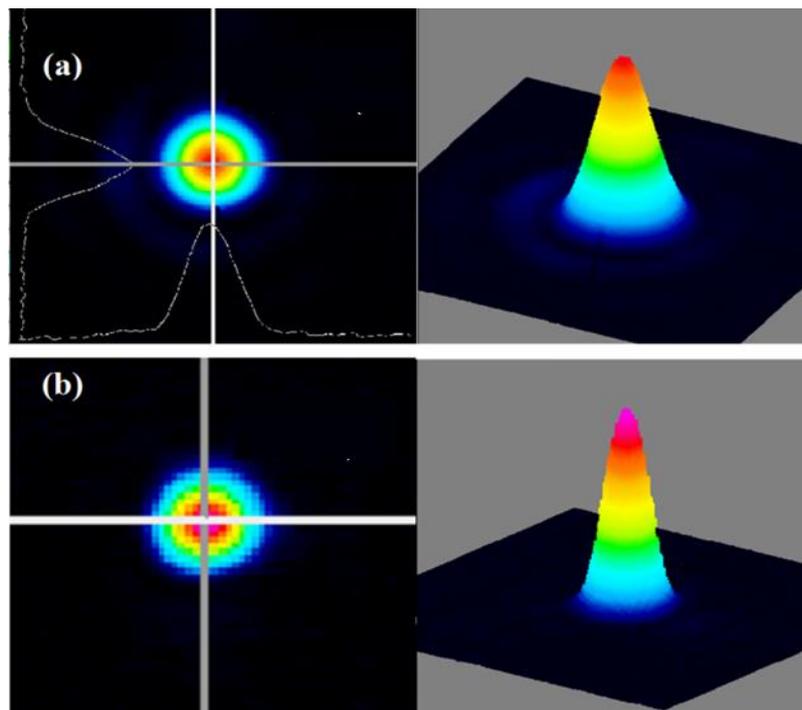


Figure 4 : Profils spatiaux des faisceaux mesurés sur les montages A (a) et B (b).

La durée d'impulsion du laser est contrôlée et obtenue par un autocorrélateur interférométrique d'ordre 2 (Femtometer, Femtolaser) pour les courtes durées d'impulsions (15 et 30 fs) et par un autocorrélateur mono-tir (Bonsai, Amplitude Technologies) pour les durées d'impulsions plus longues (50 et 100 fs). Cette mesure est réalisée systématiquement pour chaque expérience avant la parabole hors axe en considérant l'ensemble des optiques dispersives présentes sur le chemin optique.

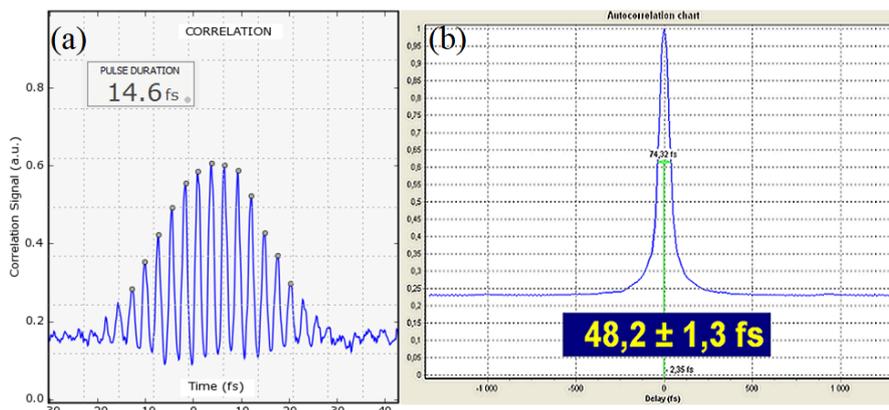


Figure 5 : Mesure de la durée d’impulsion par (a) un autocorrélateur de second ordre et (b) par un autocorrélateur mono-tir.

Pour placer précisément la surface de l’échantillon au plan focal une procédure combinant un balayage en énergie et un balayage sur l’axe de propagation du faisceau (z-scan) est réalisée. Un système d’imagerie in situ permet de visualiser la zone d’endommagement. On procède à une série de tirs en déplaçant pas à pas l’échantillon le long de l’axe de propagation du faisceau à l’aide d’une platine de translation motorisée, ayant un pas minimum de $0,1 \mu\text{m}$. Les positions où il y a eu endommagement déterminent une zone autour du plan focal. L’énergie du faisceau est ensuite réduite avant de répéter la procédure. L’échantillon est ainsi placé au plan focal avec une précision de $\pm 50 \mu\text{m}$, soit une incertitude inférieure à la longueur de la zone de Rayleigh (Z_R) du faisceau dans les deux montages expérimentaux ($Z_R \cong 400 \mu\text{m}$ sur le montage A et $Z_R \cong 200 \mu\text{m}$ sur le montage B).

Au cours des expériences présentées dans ce manuscrit, l’intensité du faisceau peut atteindre $\sim 4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et la puissance pic peut dépasser le GW. Dans ces conditions expérimentales, la propagation du faisceau dans l’air peut être affectée par des effets non linéaires tel que l’autofocalisation induite par l’effet Kerr optique [39] ou la défocalisation causée par le plasma créé dans l’air avant l’échantillon [10]. L’énergie incidente à partir de laquelle les effets non linéaires apparaissent sur les deux montages expérimentaux a été évaluée en mesurant le décalage du plan focal lorsque l’intensité augmente. Nous avons mesuré un décalage du plan focal sur le montage A à 30 fs à partir d’une énergie incidente de $\sim 10 \mu\text{J}$ ($5,26 \text{ J/cm}^2$). Une étude détaillée de l’influence des effets non linéaires sur le montage B a été réalisée dans [10], la propagation du faisceau commence à être affectée pour une énergie incidente de $4,3 \mu\text{J}$ ($2,25 \text{ J/cm}^2$).

2.2.3. Principe de l’expérience et outils d’analyse post-mortem

L’ensemble des expériences a été réalisé en régime mono-tir avec un faisceau se propageant dans l’air. Avant l’expérience, le faisceau est placé sur une zone vierge de l’échantillon grâce à une platine de translation et au système d’imagerie en temps réel.

Pour chaque valeur d'énergie incidente on réalise une série de tirs en déplaçant transversalement l'échantillon de $100\ \mu\text{m}$ (~ 5 fois la zone d'endommagement) entre chaque tir pour éviter de potentielles contaminations dues à l'ablation des cratères voisins. L'énergie incidente est variée pas à pas, pour couvrir une gamme allant de $0,05\ \mu\text{J}$ à $20\ \mu\text{J}$ ($0,025$ à $10\ \text{J}/\text{cm}^2$). Cette gamme d'énergie a été choisie car pour des énergies plus faibles, la mesure de l'énergie au Wattmètre devient difficile (le ratio signal/bruit devenant trop important) et car au-delà de $20\ \mu\text{J}$ la qualité du faisceau est trop affectée par les effets non linéaires dans l'air.

Une analyse post-mortem des cratères d'ablation est ensuite réalisée à l'aide d'un microscope confocal (Leica DCM 3D). Ce microscope permet d'obtenir les valeurs de diamètres, profils et volume d'ablation (Fig. 6).

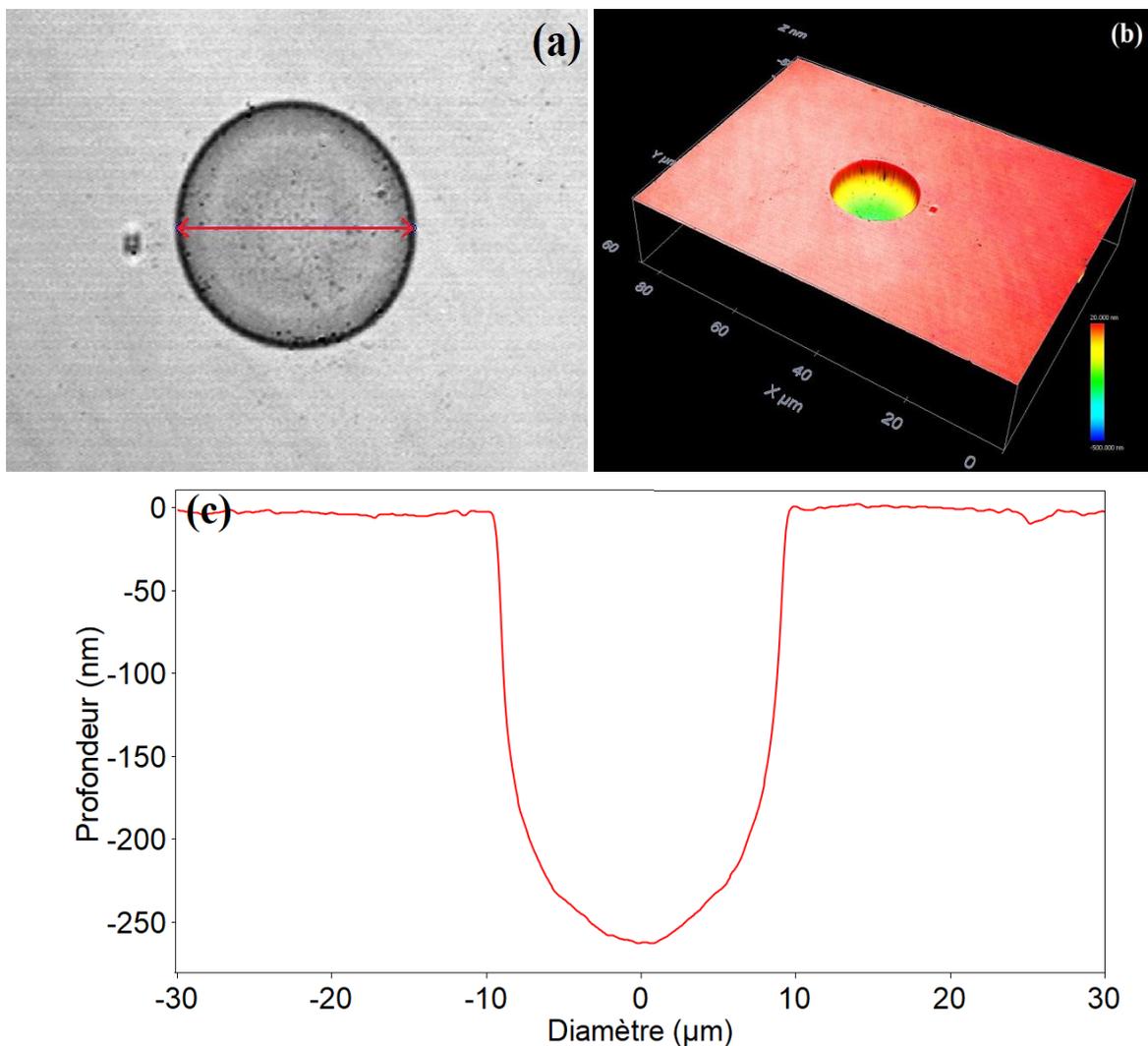


Figure 6 : Exemple de mesures obtenues au microscope confocal sur un cratère d'ablation (Al_2O_3 , 30 fs, $F=6,3\ \text{J}/\text{cm}^2$) : Image en 2d (a), image 3d (b) et profil (c).

La déduction de la valeur de la fluence seuil d'ablation à partir des données expérimentales peut être réalisée selon deux méthodes. La première méthode repose sur l'évolution des diamètres d'ablation en fonction de la fluence incidente [11,12].

L'ablation en régime mono-tir pour des durées d'impulsions ultracourtes est fortement déterministe. Si l'on fait l'hypothèse que le faisceau est parfaitement gaussien, la fluence $F(r)$ s'écrit :

$$F(r) = \frac{2E}{\pi\omega_0^2} e^{-2\left(\frac{r}{\omega_0}\right)^2} \quad (1)$$

Où E est l'énergie incidente, r la coordonnée radiale, ω_0 le rayon du faisceau à $1/e^2$ (le waist). Le diamètre d'endommagement D_{th} ($=2 r_{th}$) satisfait la relation :

$$D_{th}^2 = 2\omega_0^2(\ln(F) - \ln(F_{th})) \quad (2)$$

Où F_{th} est la fluence seuil d'ablation. En traçant l'évolution du carré des diamètres d'ablation en fonction de la fluence incidente, on obtient donc par identification à l'éq. 2 la valeur de la fluence seuil (quand $D^2=0$ alors $F=F_{th}$) et la valeur du waist (la pente de la courbe est égale à $2\omega_0^2$).

La seconde méthode pour déterminer le seuil d'ablation des matériaux est la technique des volumes d'ablation. L'évolution du volume d'ablation en fonction de la fluence incidente est tracée et une courbe de régression linéaire (proche du seuil) permet de calculer la plus haute fluence pour laquelle le volume d'ablation est nul. On définit cette fluence comme étant la fluence seuil.

2.2.4. Caractéristiques des échantillons étudiés

Les caractéristiques des échantillons étudiés sont présentées dans les tableaux 1 et 2. Les métaux ont été fournis par le fabricant Goodfellow et ont une pureté supérieure à 99,9%. Leur épaisseur varie entre 0,5 et 3,2 mm, soit une épaisseur supérieure aux longueurs de diffusion de l'énergie dans l'échantillon. La rugosité des matériaux a été mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique (PSIA XE-100), la valeur donnée est la rugosité R_a (roughness average) correspondant à la moyenne arithmétique des valeurs absolues de l'écart à la moyenne sur le profil mesuré. La figure 7 représente un exemple de profil de rugosité obtenu pour un échantillon de cuivre. L'état de surface de l'échantillon a une influence sur les pertes par réflectivité diffuse. La formule $R_{mes} \approx R_{matériau} \exp\left[-\left(\frac{4\pi R_a}{\lambda}\right)^2\right]$ [13] permet à partir de la mesure de réflectivité R_{mes} d'un échantillon ayant une rugosité R_a , de calculer la réflectivité du même matériau $R_{matériau}$ ayant une surface parfaitement lisse.

La réflectivité R_{mes} des différents métaux a été mesurée à l'aide du faisceau de la ligne 5.a (800 nm, 30 fs) collimaté et ayant une énergie incidente faible. Le matériau est alors au repos et la réponse optique du matériau est donnée par les formules de Fresnel.

Les valeurs de coefficient de réflexion $R_{réel}$ obtenues à partir de la mesure de réflectivité au repos et de la mesure de rugosité R_a sont indiquées dans le tableau 1. Ces

valeurs sont en bon accord avec les valeurs de la littérature obtenues à faible énergie avec des faisceaux continus [14,40].

Echantillon	Epaisseur	Taille (mm)	Rugosité Ra	R ₀ littérature	R _{mesuré} (+/- 0.012)	R _{matériau}
Aluminium	0,5 mm	25x25	20 nm	0,871[14] 0,869 [40]	0,773	0,862
Cuivre	1,0 mm	10x10	17 nm	0,963[14] 0,965 [40]	0,908	0,975
Nickel	3,2 mm	25x25	5 nm	0,685[14] 0,688 [40]	0,682	0,686
Tungstène	2,0 mm	10x10	8 nm	0,501[14] 0,500 [40]	0,497	0,505

Tableau 1 : Caractéristiques des échantillons métalliques. Les valeurs de R₀ données dans [40] sont mesurées avec un laser à 1,5 eV



Figure 7 : Mesure AFM du profil de rugosité d'un échantillon de cuivre.

Concernant les matériaux diélectriques (Tableau 2), l'échantillon de silice fondue utilisé lors des expériences est un disque de 2 mm d'épaisseur fourni par UQG Optics. Sa rugosité Ra a été mesurée inférieure à 1 nm. L'échantillon de saphir est un disque de 2 mm d'épaisseur du fabricant Meller Optics. La rugosité Ra est égale à 1,5 nm. Du fait de la faible rugosité des échantillons diélectriques nous utiliserons les coefficients de Fresnel à 800 nm comme réflectivité au repos [15,16], en négligeant la réflectivité diffuse.

Echantillon	Epaisseur	Diamètre	Rugosité	R ₀ théorique [15,16]
Silice Fondue	2,0 mm	2,54 mm	< 1 nm	0,0337
Saphir	2,0 mm	2,54 mm	1,5 nm	0,0758

Tableau 2 : Caractéristiques des échantillons diélectriques

2.3 Mesure du seuil d'ablation des métaux en fonction de la durée d'impulsion

2.3.1. Résultats expérimentaux

2.3.1.1. Précisions sur la méthode : Exemple du Nickel

A l'aide du dispositif expérimental présenté précédemment, les fluences seuil d'ablation ont été mesurées pour les différents métaux (Al, Cu, Ni et W) avec des durées d'impulsions de 15, 30, 50 et 100 fs. Dans un premier temps, la méthode utilisée sera détaillée en prenant l'exemple du Nickel.

Durant cette analyse l'ablation est définie comme un enlèvement de matière. Nous avons utilisé la méthode de régression sur l'évolution des diamètres au carré pour obtenir les fluences seuil d'ablation telle que définie dans la partie 2.2.3. La figure 8 représente, pour l'échantillon de Nickel, l'évolution du diamètre des cratères d'ablation au carré en fonction de la fluence incidente. Pour chaque durée d'impulsion une courbe de tendance correspondant à l'évolution des diamètres d'ablation est tracée en utilisant un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés. La fluence pour laquelle la courbe de tendance passe par $D^2=0$ est définie comme étant la fluence seuil d'ablation.

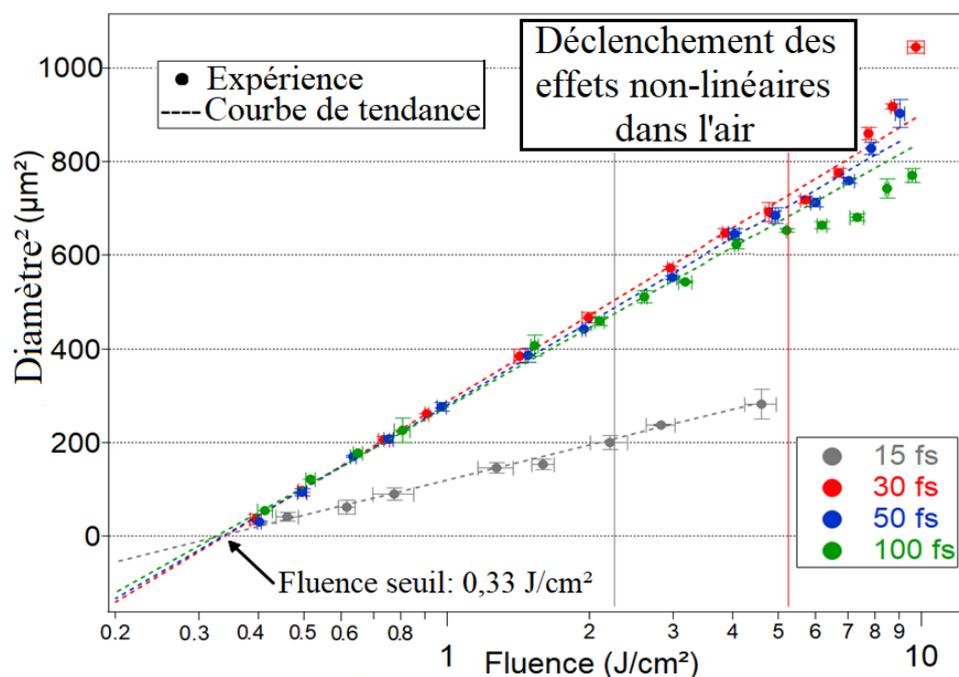


Figure 8 : Evolution des diamètres d'ablation au carré en fonction de la fluence pic pour chaque durée d'impulsion. Le seuil est égal à la fluence pour laquelle la courbe de tendance donne $D^2=0$. Chaque valeur est moyennée sur 8 mesures, les barres d'erreurs représentent l'écart-type. La barre d'erreur horizontale représente les fluctuations tir à tir en énergie mesurées sur la photodiode incidente. Les lignes verticales grises et rouges représentent le déclenchement des effets non linéaires dans l'air à 15 et 30 fs.

Méthode de détermination du diamètre du faisceau : Deux façons de déterminer la fluence seuil d'ablation à partir des diamètres d'ablation peuvent être utilisées. On peut, soit extraire la valeur du rayon dans le plan focal (waist) à partir de la pente des courbes, soit utiliser directement la valeur de waist mesurée sur l'analyseur de faisceau (caméra CCD). L'utilisation de l'analyseur de faisceau présente l'avantage de pouvoir déterminer la taille du waist avant l'expérience, pour travailler dans des conditions les plus similaires possibles. Cependant, la mesure présente des incertitudes que l'extraction à l'aide d'une courbe de régression peut éviter. Pour estimer l'importance du choix de la méthode, nous présentons dans le tableau 3 l'évolution du seuil d'ablation du Nickel en fonction de la durée d'impulsion calculée avec les deux méthodes.

Durée d'impulsion (fs)	Energie seuil d'ablation (μ)	Fluence seuil d'ablation (J/cm^2) (waist obtenu via CCD Gentec)	Waist obtenu avec un fit sur la fig. 8 (μm)	Fluence seuil d'ablation (J/cm^2) (Waist fit sur la Fig 8)
15	0,310	0,328	8,05	0,305
30	0,630	0,331	11,22	0,319
50	0,626	0,329	11,11	0,320
100	0,603	0,316	10,89	0,327

Table 3 : Fluence seuil mesurée avec la méthode des diamètres² (Fig. 7) obtenues en utilisant le waist extrait des courbes et le waist mesuré sur la caméra CCD
(15 fs : $\omega_{0\text{ mesuré}} = 7,75 \mu m$, 30-100 fs: $\omega_{0\text{ mesuré}} \sim 11 \mu m$)

Les valeurs de fluences seuil d'ablation mesurées (tableau 3) sont constantes en fonction de la durée d'impulsion et égales à $0,33 J/cm^2$ en utilisant le waist mesuré sur la caméra CCD et à $0,32 J/cm^2$ en utilisant le waist extrait des courbes. La précision de la mesure du waist sur la caméra CCD est estimée à $\pm 0,25 \mu m$ et la fluctuation en énergie tir à tir est de 2,5% à 15 fs et de 1% pour les autres durées d'impulsions. Nous estimons donc l'incertitude de mesure sur les valeurs de fluence seuil à $\pm 0,023 J/cm^2$ à 15 fs et à $\pm 0,018 J/cm^2$ aux autres durées d'impulsion. Les deux méthodes donnent donc des résultats équivalents ayant une différence inférieure aux incertitudes de mesure. Dans la suite de ce document nous considérerons les valeurs obtenues avec le waist directement mesuré sur l'analyseur de faisceau.

Influence des conditions expérimentales : Le changement de configuration (diamètre du faisceau, modes laser, focalisation) entre le montage expérimental à 15 fs (montage B) et le montage pour les autres durées d'impulsion (montage A) pourrait avoir une influence sur la mesure du seuil d'ablation. Afin d'évaluer les possibles biais causés par ces changements deux expériences complémentaires ont été réalisées :

1) Mesure du seuil d'ablation du Nickel à 30 fs sur le montage B en utilisant le faisceau issu du tube XPW et en étirant l'impulsion à l'aide du compresseur à réseau afin

d'obtenir une durée de 30 fs. Cette expérience permet d'évaluer l'influence du spectre (chirp) et de la géométrie du faisceau (taille, modes, distribution spatiale).

2) Mesure du seuil d'ablation du Nickel à 30 fs sur le setup B en utilisant le même faisceau que lors de l'expérience sur le setup A. Cette mesure permet d'évaluer l'influence des conditions de focalisation différentes entre les deux montages expérimentaux.

La figure 9 représente l'évolution du carré des diamètres d'ablation en fonction de la fluence incidente pour les trois expériences. Malgré les conditions expérimentales différentes on obtient une valeur de fluence seuil d'ablation équivalente et égale à $\sim 0,33 \text{ J/cm}^2$ et nous concluons donc à l'absence d'impact de la configuration expérimentale utilisée sur la valeur du seuil.

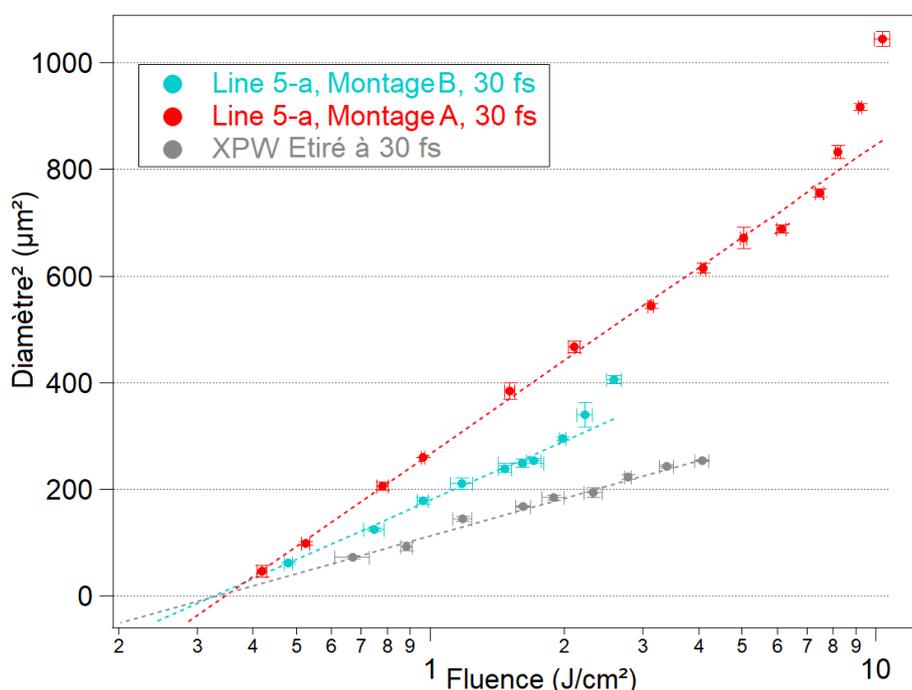


Figure 9 : Evolution des diamètres d'ablation au carré en fonction de la fluence pic pour trois configurations expérimentales différentes d'un échantillon de Nickel avec une impulsion de 30 fs. Les trois mesures donnent une valeur de fluence seuil d'ablation $\sim 0,33 \text{ J/cm}^2$.

Nature de l'endommagement : Pour compléter l'analyse et confirmer que les fluences seuil obtenues correspondent bien à de l'ablation (enlèvement de matière) et pas seulement à de l'endommagement (fusion du matériau), nous avons mesuré le profil des cratères d'ablation pour une fluence supérieure ($0,36 \text{ J/cm}^2$) et inférieure ($0,29 \text{ J/cm}^2$) au seuil d'ablation mesuré. Les résultats sont présentés sur la figure 10.

Pour une fluence faiblement supérieure à la fluence seuil d'ablation ($0,36 \text{ J/cm}^2$) on observe bien un profil d'ablation ayant une profondeur maximale de $\sim 18 \text{ nm}$. En revanche pour une fluence légèrement inférieure au seuil la zone irradiée reste intacte. La fluence seuil mesurée dans nos expériences par la méthode des diamètres correspond donc bien à un seuil d'ablation.

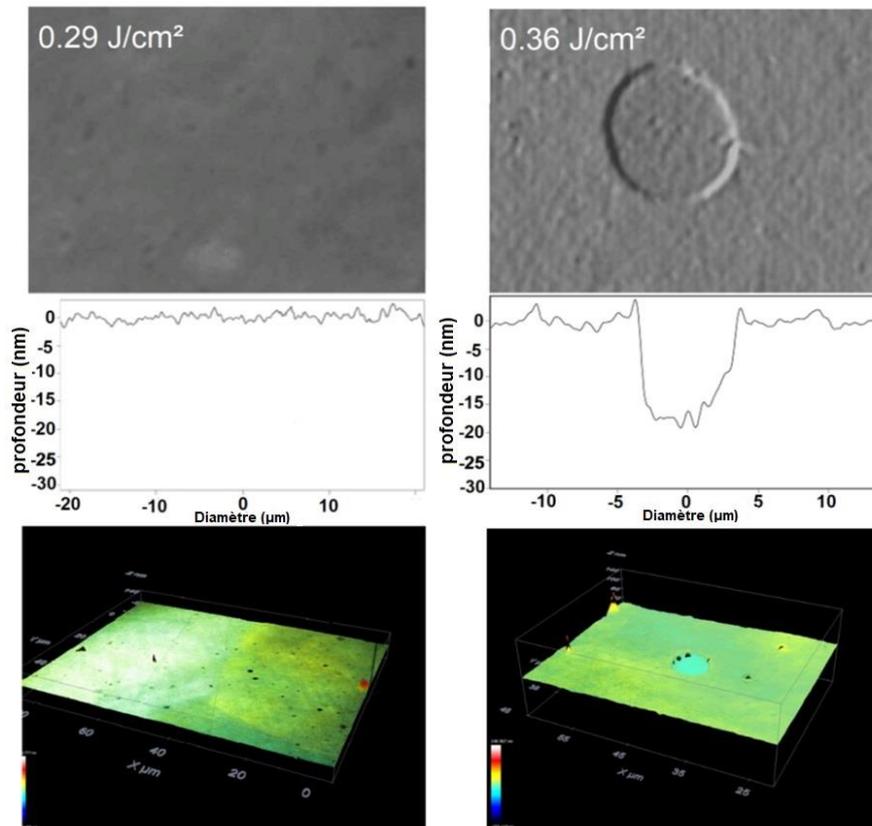


Figure 10 : Image 2d, profil et image 3d obtenus au microscope confocal pour des fluences supérieures et inférieures à la fluence seuil d'ablation (Nickel, 15 fs).

Commentaires sur le Nickel : La fluence seuil d'ablation mesurée pour le Nickel est constante et égale à $0,33 \text{ J/cm}^2$ (aux incertitudes de mesure près) pour des durées d'impulsion variant entre 15 et 100 fs. Dans la littérature, le seuil d'ablation du Nickel a été mesuré dans des régimes d'impulsions nanoseconde (14 ns à 248 nm, $F_{TH}=2,4 \text{ J/cm}^2$ [17]), picoseconde (25 ps à 1064 nm, $F_{TH}=2,0 \text{ J/cm}^2$ [19]), et de quelques centaines de femtosecondes [20]. Peu de données sont cependant disponibles dans les régimes ultracourts (durées inférieures à 100 fs). Zhang et al [21] ont réalisé une mesure de seuil d'ablation du Nickel en régime mono-tir à 800 nm pour des impulsions de 100 fs. La valeur obtenue est $0,41 \text{ J/cm}^2$ soit une valeur proche de celle que nous avons obtenue. La faible différence peut provenir d'une approche différente pour estimer le rayon du faisceau afin de calculer la fluence. En effet, dans [21], en raison de la focalisation à haut NA, la taille du faisceau n'est pas mesurée directement (comme dans notre expérience) mais déduite de la courbe d'évolution des diamètres d'ablation.

Concernant la valeur constante de seuil sur la gamme de durées d'impulsions 15-100 fs, ce résultat est en bon accord avec d'autres mesures réalisées sur différents métaux irradiés par des impulsions femtosecondes [8,21-22]. Une explication à ce comportement provient de la valeur de temps de couplage électron-phonon qui est supérieure à la durée d'impulsion. En effet, le temps de couplage de l'énergie entre les électrons et les ions τ_{ei} peut être estimé avec l'équation suivante : $\tau_{ei} \approx \frac{M}{m_e} v_{ei}^{-1}$ [8] où M est la masse atomique (58,69 a.m.u pour le Nickel), m_e la masse de l'électron et v_{ei} la

fréquence de collision electron-ion. En supposant qu'en régime d'ablation (formation d'un plasma dense) on ait $\nu_{ei} \cong \omega_{pe} = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ (ω_{pe} étant la fréquence plasma $\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n e^2}{m_e \epsilon_0}}$) on obtient une valeur de temps de couplage électron ion $\tau \cong 4,46 \text{ ps}$. Toutes les durées d'impulsions utilisées dans notre étude sont largement inférieures au temps de couplage électron-phonon. L'absorption du laser par les électrons peut donc être considérée comme instantanée en comparaison au temps de transfert vers le réseau, l'évolution de la température du réseau n'influencera donc pas l'absorption pour les différentes durées d'impulsion considérées.

La valeur de seuil constante suggère aussi que les paramètres électroniques n'ont pas suffisamment évolués pour modifier les paramètres optiques des matériaux. Dans les métaux la population d'électrons libres est déjà présente en nombre, l'absorption est donc majoritairement linéaire. Si l'on fait l'estimation que pour des impulsions égales à la fluence seuil les paramètres optiques du matériau varient peu durant l'impulsion, alors la quantité d'énergie absorbée (ainsi que les pertes par diffusion et la dynamique du transfert d'énergie vers le réseau) est équivalente pour les quatre durées d'impulsion. Si cette hypothèse est vérifiée la valeur de seuil constante est aussi expliquée par la quantité d'énergie absorbée similaire. Les mesures de réflectivité effectuées dans le chapitre 3 nous permettront de tester la validité de cette hypothèse.

2.3.1.2. Résultats expérimentaux : Aluminium, Cuivre et Tungstène

La méthode de mesure de seuil d'ablation présentée en détail pour le Nickel a été utilisée pour les trois autres métaux étudiés au cours de cette thèse : L'Aluminium, le Cuivre et le Tungstène. Dans la littérature, les mesures de seuil d'ablation en régime mono-tir avec des impulsions ultracourtes sont rares. En effet, aucune mesure de seuil d'ablation avec des durées d'impulsions de 15 à 30 fs ne peut être trouvée. Des travaux ont été réalisés en régime femtoseconde, mais ils utilisent des impulsions supérieures ou égales à 100 fs [24:25, 41:43] ou ont été réalisés en régime multi-tir ([44] à 70 fs) rendant l'obtention d'une valeur de seuil d'ablation mono-tir imprécise à cause des possibles phénomènes d'incubation. Les résultats présentés dans cette partie permettent donc d'étendre la connaissance des mesures de seuil d'ablation à des impulsions ultracourtes (jusqu'à 15 fs).

L'évolution des diamètres d'ablation au carré en fonction de la fluence incidente est tracée sur la fig. 11, pour les quatre durées d'impulsions et pour chaque métal. Comme pour le Nickel, une courbe de tendance est tracée, une régression linéaire donne alors la valeur de la fluence seuil (pour $D^2=0$). Les valeurs de seuil obtenues sont résumées dans le tableau 4. Les mesures obtenues indiquent que, comme pour le Nickel, sur chacun des métaux la fluence seuil est constante pour la gamme de durée d'impulsion utilisée. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs de temps de couplage électron-ion calculées et reportées dans le Tableau 4.

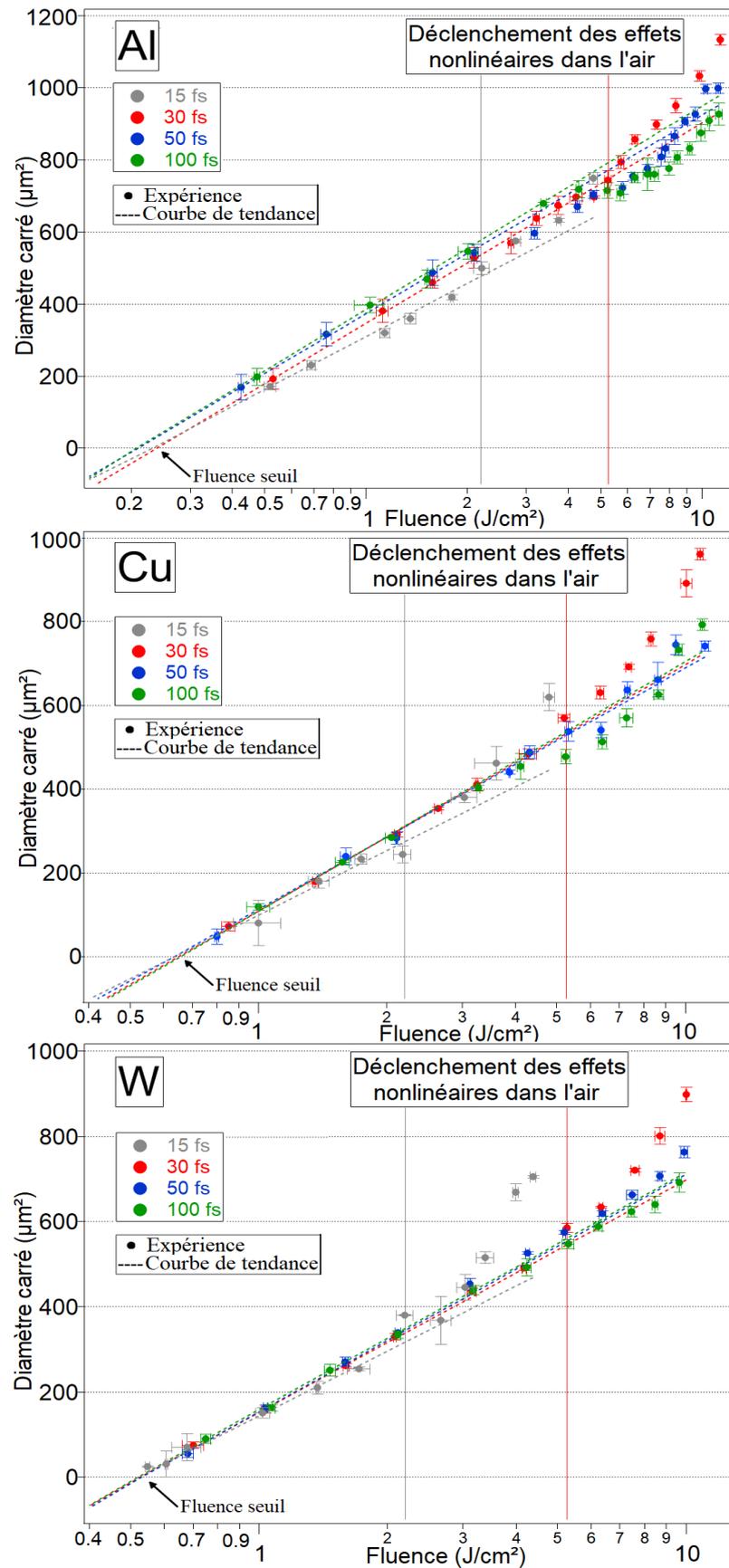


Figure 11: Evolution des diamètres d'ablation au carré en fonction de la fluence pic pour chaque durée d'impulsion, échantillon d'Al, Cu et W. Le seuil est déterminé par la fluence pour laquelle la courbe de tendance donne $D^2=0$.

	Fluence seuil à 15 fs (J/cm ²)	Fluence seuil à 30 fs (J/cm ²)	Fluence seuil à 50 fs (J/cm ²)	Fluence seuil à 100 fs (J/cm ²)	Temps de couplage électron-ion (ps)
Aluminium	0,232	0,239	0,220	0,219	2,16
Cuivre	0,636	0,651	0,637	0,659	4,82
Nickel	0,328	0,331	0,329	0,316	4,46
Tungstène	0,521	0,541	0,530	0,531	16,6

Table 4 : Fluence seuil mesurée avec la méthode des diamètres² pour les 4 métaux en fonction de la durée d'impulsion (Fig. 7 et Fig. 11) obtenues le waist mesuré sur la caméra CCD (15 fs : $\omega_{0 \text{ mesuré}} = 7,75 \mu\text{m}$ dans le cas du Nickel et $\omega_{0 \text{ mesuré}} = 10,20 \mu\text{m}$ pour les autres métaux, 30-100 fs: $\omega_{0 \text{ mesuré}} \sim 11 \mu\text{m}$).

Commentaires sur l'Aluminium : La fluence seuil d'ablation mesurée pour l'Aluminium est de $0,23 \pm 0,023 \text{ J/cm}^2$. Cette fluence seuil est la plus faible des 4 métaux ce qui est en bon accord avec les températures de fusion et d'évaporation de l'Aluminium qui sont aussi les plus faibles des métaux étudiés. Dans la littérature, Le Harzic et al. [24] mesurent une fluence de $0,12 \text{ J/cm}^2$ (impulsion de 120 fs à 800 nm). Cette valeur est extraite d'une mesure de taux d'ablation (profondeur ablatée par impulsion), elle a donc été obtenue en régime multi-tirs et n'est donc pas directement comparable à notre mesure mono-tir.

Commentaire sur le Cuivre : La fluence seuil mesurée pour le cuivre est égale à $0,65 \pm 0,023 \text{ J/cm}^2$. Cette valeur de seuil est la plus élevée des 4 métaux ce qui peut en partie s'expliquer par la forte valeur de son coefficient de réflexion à 800 nm ($R=0,97$) et son taux de couplage électron-phonon initialement faible (voir chapitre 1, Fig. 7). Dans la littérature, Byskov-Nielsen et al. [25] mesurent un seuil de $0,85 \text{ J/cm}^2$ (impulsion de 100 fs à 800 nm, méthode des diamètres où la valeur du waist est extrait des courbes) et Momma et al. [26] mesure une fluence seuil de $0,49 \text{ J/cm}^2$ (extrapolation à partir de données multi-tir de 150 fs à 800 nm, méthode des profondeurs ablatées). Nos résultats apportent donc un éclairage pour des durées d'impulsions inférieures 100 fs avec une mesure mono-tir.

Commentaire sur le Tungstène : Pour le Tungstène le seuil d'ablation mesuré est égal à $0,53 \pm 0,023 \text{ J/cm}^2$. Bien que le Tungstène ait une température de fusion et d'évaporation plus importante que les autres métaux étudiés sa fluence seuil d'ablation reste inférieure à celle de cuivre. Une explication à ce résultat vient de la faible valeur de son coefficient de réflexion ($R= 0,505$ à 800nm, Tableau. 1). Dans la littérature Byskov-Nielsen et al. [25] mesurent une fluence seuil de $0,44 \text{ J/cm}^2$ (Durée d'impulsion de 100 fs à 800 nm, méthode des diamètres). Cette valeur est inférieure à la nôtre, cette faible différence peut venir de la méthode de mesure différente utilisée dans [25], où le waist est extrapolé à partir de la pente des courbes d'évolution du diamètre au carré.

2.3.2. Seuil d'ablation : Calcul théorique

Dans le but de mieux comprendre les caractéristiques importantes entrant en jeu dans les phénomènes d'ablation nous avons utilisé des formules d'échelle permettant d'estimer le seuil d'ablation des métaux étudiés en prenant en compte différents mécanismes.

Une formule basée sur une description électrostatique des phénomènes d'ablation a été proposée par E. Gamaly [8]. L'idée est que lors de l'absorption d'une impulsion laser, si les électrons libres (situés au niveau de Fermi) acquièrent une énergie cinétique supérieure ou égale à l'énergie du travail de sortie (E_{esc}) ils sont éjectés du solide. La séparation des charges (électrons-ions) entraîne alors la création d'un champ électrique. La force de ce champ électrique dépend directement de l'énergie cinétique acquise par les électrons. Le champ sera suffisamment fort pour entraîner l'éjection d'atomes si l'électron acquiert en plus une énergie égale à l'énergie de liaison (énergie nécessaire pour dissocier les atomes): E_b . La condition pour qu'il y ait ablation est donc que l'électron acquiert durant l'impulsion (dans une épaisseur inférieure à l'épaisseur de peau l_s) une énergie E supérieure à la somme de E_b et E_{esc} . Dans ce cas on peut écrire la fluence seuil comme [8] :

$$F_{TH} = \frac{3}{4}(E_b + E_{esc}) \frac{l_s n_e}{A} \quad (3)$$

Où l_s est l'épaisseur de peau, n_e la densité d'électrons libres et A le coefficient d'absorption. Cette formule ne dépend pas de manière explicite de la durée d'impulsion ce qui est en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Pour les 4 métaux étudiés le calcul de la fluence seuil a été réalisé à l'aide de l'équation 3. Nous faisons pour cela l'approximation de propriétés optiques (réflectivité et épaisseur de peau) variant peu durant l'impulsion à la fluence seuil d'ablation. Cette hypothèse sera testée lors du chapitre 3, où l'évolution de la réflectivité des échantillons sera mesurée. Cette approximation permet le calcul du coefficient d'absorption $A (=1- R_{matériau})$ à partir des coefficients de réflexion au repos mesurés expérimentalement (Tab 1). Les épaisseurs de peau sont calculées avec la formule : $l_s = \frac{c}{2\omega \kappa}$ où κ est la partie imaginaire de l'indice de réfraction calculé à l'aide du modèle de Drude-Lorentz (Chapitre 1). Les valeurs de fluence seuil d'ablation calculées avec l'équation 3 sont présentées dans le tableau 5.

Dans le but de tester le critère d'ablation par évaporation à l'équilibre thermodynamique, on utilise une formule en posant que la fluence seuil est atteinte lorsque l'énergie absorbée dans l'épaisseur de peau est supérieure à l'énergie d'évaporation du matériau. La fluence seuil d'ablation est alors égale à $F_{TH Evap} = \frac{\Omega_{evap} l_s}{A}$ où Ω_{evap} est l'enthalpie d'évaporation des métaux étudiés. Les fluences d'ablation calculées avec cette formule sont reportées dans le tableau 5. Sur la figure 12, les fluences d'ablation sont tracées en fonction de la durée d'impulsion avec (a) les résultats expérimentaux, (b) le calcul réalisé avec l'enthalpie d'évaporation et (c) le calcul réalisé avec le critère d'ablation électrostatique.

	Aluminium	Cuivre	Nickel	Tungstène
Coefficient d'absorption A	0,138	0,025	0,314	0,495
Electrons libres/atome	3	1	2	2
n_e (cm⁻³)	1,63 10 ²³	8,51 10 ²²	1,82 10 ²³	1,26 10 ²³
l_s (nm)	7,3	12,9	14,6	22,7
E_b+E_{esc} [28] eV/atome	5,99	7,73	7,64	7,86
Enthalpie d'évaporation (GJ/m³)	29,4	42,2	56,2	87,0
Densité d'énergie absorbée (GJ.m⁻³)	21,5	4,5	35,1	57,9
F_{TH} Enthalpie évaporation(J/cm²)	0,16	1,56	0,265	0,40
F_{TH} ablation électrostatique (J/cm²)	0,61	4,07	0,78	0,54
F_{TH} expérience (J/cm²)	0,22	0,65	0,33	0,53

Tableau 5 : Caractéristiques des métaux et calculs théoriques de la fluence seuil

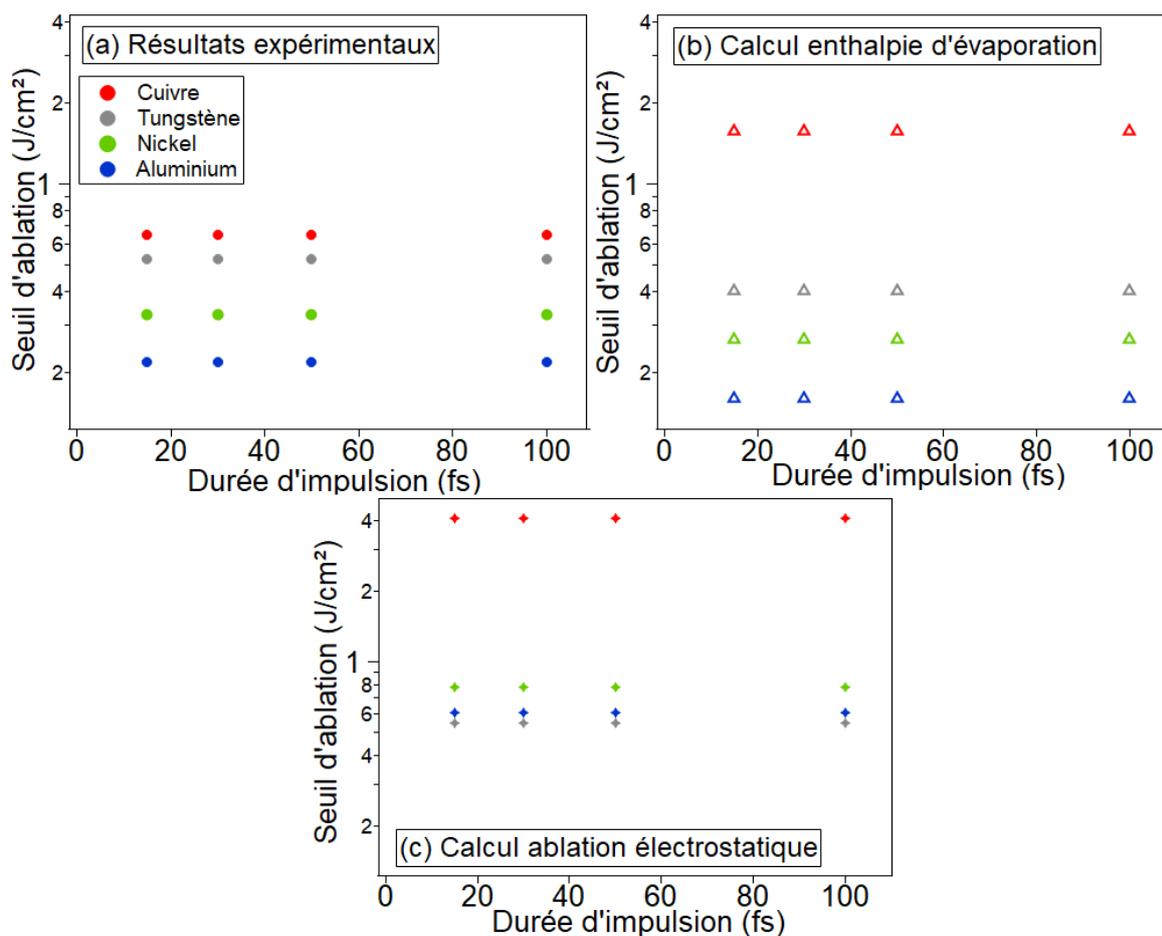


Figure 12 : Seuils d'ablations mesurés expérimentalement (b) Seuils d'ablation calculés avec l'enthalpie d'évaporation (c) Seuils d'ablation calculés avec le critère d'ablation électrostatique.

La formule basée sur l'enthalpie d'évaporation permet de retrouver l'ordre de vulnérabilité des matériaux (l'Aluminium ayant la fluence seuil d'ablation la plus faible et le Cuivre la plus importante). Les valeurs de fluences obtenues sont ~25% inférieures aux résultats expérimentaux (sauf dans le cas du Cuivre). Dans le cas du cuivre, nous avons négligé les électrons balistiques qui peuvent être une source de pertes supplémentaire, leur prise en compte entrainerait une valeur de fluence seuil théorique encore plus grande. Cet écart peut en partie s'expliquer par l'hypothèse réalisée sur les valeurs de coefficient de réflexion, il est en effet possible qu'ils diminuent au cours de l'impulsion, ce qui diminuerait la valeur des fluences seuil calculées. Une autre explication provient du critère en lui-même car lors d'interaction avec des impulsions subpicosecondes, le matériau subit de fortes et rapides variations de pression et température, facilitant la création d'états métastables et rendant le critère d'ablation par évaporation à l'équilibre moins probable.

La formule basée sur l'ablation électrostatique (Fig 12. (c)) ne permet pas d'obtenir des résultats proches en valeur absolue et a tendance à donner des valeurs supérieures aux résultats expérimentaux : la fluence calculée pour l'aluminium est 2 fois supérieure à celle mesurée, celle pour le cuivre est trois fois supérieure à celle mesurée. Seul le calcul pour le Tungstène donne un bon accord entre les résultats expérimentaux. De plus, l'ordre de vulnérabilité obtenue n'est pas en bon accord avec l'expérience. La prise en compte de l'ablation électrostatique comme seul critère d'ablation ne permet donc pas de retrouver les résultats expérimentaux. De plus, dans les métaux la neutralisation des charges (écranage) est rapide rendant le mécanisme d'ablation électrostatique moins probable. La prise en compte d'autres mécanismes (explosion de phase) pourrait permettre d'obtenir un résultat plus en accord avec l'expérience.

Les deux formules utilisées ne permettent donc pas d'obtenir des prédictions précises des seuils d'ablation et sont en désaccord avec la valeur absolue des seuils mesurés expérimentalement. Pour pouvoir approfondir cette analyse nous apporterons de nouvelles données expérimentales en mesurant l'évolution de la réflectivité en fonction de la fluence dans le chapitre 3 et nous pourrons ainsi étudier d'autres critères portant sur la température atteinte par le réseau.

2.4 Mesure du seuil d'ablation des diélectriques en fonction de la durée d'impulsion

2.4.1. Résultats expérimentaux

De la même manière que pour les métaux, des mesures de seuil d'ablation en fonction de la durée d'impulsion ont été réalisées sur la silice fondue (SiO_2) et le saphir (Al_2O_3). L'évolution des diamètres d'ablation au carré en fonction de la fluence incidente ainsi que le volume d'ablation en fonction de la fluence sont tracés sur la fig. 13 pour les deux

matériaux. Des courbes de tendance nous permettent d'obtenir les fluences seuil d'ablation pour chaque durée d'impulsion (tableau 6).

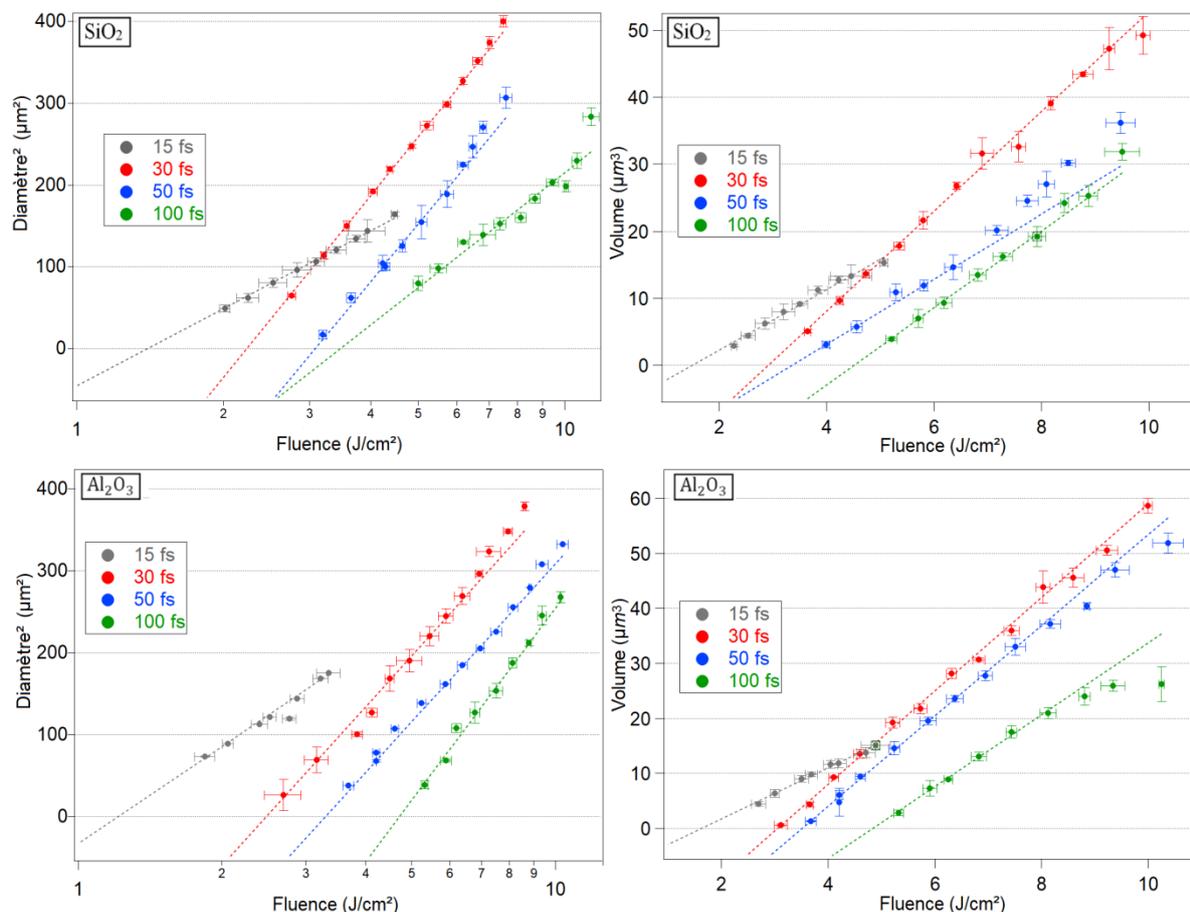


Figure 13 : Evolution des diamètres d'ablation au carré en fonction de la fluence pic (gauche) ; Evolution des volumes d'ablation en fonction de la fluence pic (droite).

Matériau	Méthode	15 fs	30 fs	50 fs	100 fs
SiO₂ (J/cm²) +/- 0,023 J/cm ² :15 fs +/- 0,018 J/cm ² :30-100 fs	Diamètre	1,39	2,23	3,08	3,65
	Volume	1,51	2,95	3,21	4,51
Al₂O₃ (J/cm²) +/- 0,023 J/cm ² :15 fs +/- 0,018 J/cm ² :30-100 fs	Diamètre	1,45	2,48	3,34	4,71
	Volume	1,64	3,06	3,51	4,84

Tableau 6 : Seuil d'ablation des matériaux diélectriques déduit des méthodes de régression des diamètres et des volumes.

Pour les deux matériaux, on observe une augmentation de la fluence seuil d'ablation lorsque la durée d'impulsion augmente. Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques sont initialement transparents et la population d'électrons libres doit être créée par photoionisation. Pour des durées d'impulsion plus courtes que le temps de

couplage électron-phonon, l'évolution du seuil d'ablation est dominée par la dynamique de formation du plasma électron-trou [31,32]. B. Chimier et al. [33] ont obtenu une évolution du seuil d'ablation similaire à la nôtre (Fig. 13) pour la silice fondue. L'article décrit l'évolution de la fluence seuil d'ablation comme dépendante d'un critère sur la température atteinte par les électrons, qui doit être supérieure à la température de cohésion du matériau. La valeur de fluence seuil pour les matériaux diélectriques dépend donc de la dynamique et de la nature du plasma d'électron-trou créé par photoionisation puis de la quantité d'énergie absorbée par ce plasma, ces caractéristiques évoluent en fonction de l'intensité appliquée et donc en fonction de la durée d'impulsion.

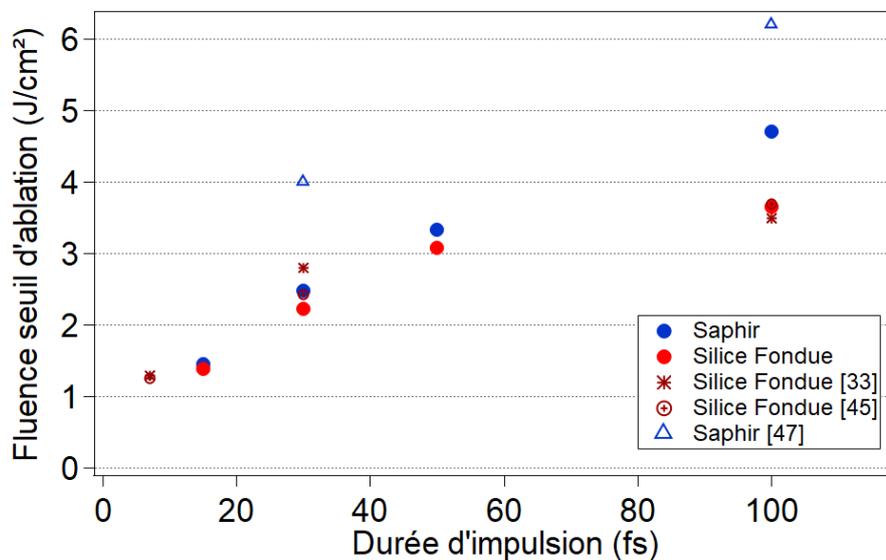


Figure 14 : Evolution du seuil d'ablation en fonction de la durée d'impulsion (méthode des diamètres) pour la silice fondue et le saphir, comparée à des résultats obtenus dans des conditions similaires (800 nm, mono-tir) [33,45,47].

L'évolution qualitative de la fluence seuil en fonction de la durée d'impulsion est similaire pour SiO_2 et Al_2O_3 et le seuil du saphir est supérieur à celui de la silice fondue sur toute la gamme de durées étudiée. L'ensemble des caractéristiques thermophysiques du saphir sont plus élevées que celles de la silice fondue (Température d'évaporation, énergie de rupture des liaisons), ce qui peut expliquer ce résultat.

L'écart relatif entre les fluences seuil des deux matériaux augmente lorsque la durée d'impulsion augmente, l'écart étant maximal pour l'impulsion de 100 fs (22 % contre seulement 4% à 15 fs). La dynamique de création de la population d'électrons libres (valeur des sections efficaces MPI [34]), les mécanismes d'excitation électronique spécifiques aux matériaux (présence ou non du phénomène d'avalanche [35]) et les mécanismes de relaxation peuvent être responsables de ce phénomène. Cependant la simple mesure des seuils d'ablation présentée dans ce chapitre ne permet pas de conclure sur l'importance relative de ces différents mécanismes. La poursuite des expériences dans le chapitre 4 (mesure de l'absorption en fonction de la fluence incidente) permettra d'apporter plus de précision à cette analyse.

2.4.2. Seuil d'ablation : Calcul théorique

Dans le but de mieux distinguer les paramètres importants entrant en jeu dans l'ablation des matériaux diélectriques, comme pour les métaux, nous allons utiliser des formules d'échelles pour estimer la fluence seuil d'ablation en prenant en compte différents mécanismes.

Les matériaux diélectriques étant initialement transparents lors de l'interaction avec une impulsion à 800 nm, nous devons estimer la valeur du coefficient d'absorption lors de l'interaction avec une impulsion à la fluence seuil. Pour cela, le modèle de Drude présenté au chapitre 1 doit être utilisé. En effet, le calcul de la permittivité diélectrique en fonction de la densité électronique et de la fréquence de collision permet d'obtenir la valeur des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction ($\epsilon=n+ik$). L'épaisseur de peau est alors égale à $l_s = \frac{c}{2\omega_l k}$, ω_l étant la fréquence du laser et c la vitesse de la lumière.

Le coefficient d'absorption peut être estimé avec la formule $A = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2}$ [36]. Le calcul de la permittivité diélectrique nécessite de connaître les valeurs de la densité d'électrons libres et de la fréquence de collision électronique. Pour déterminer la densité d'électrons libres, nous faisons l'estimation qu'en régime d'ablation l'ensemble des atomes ont été ionisés [36], la densité d'électrons libres est alors égale à la densité atomique : $n_e \sim n_a$. Suite à l'absorption d'une partie de l'impulsion laser, la fréquence de collision augmente et atteint une valeur maximale, définie par la formule $\nu_e^{max} = \frac{V_e}{d}$ [37-38] avec V_e la vitesse électronique et $d = \left(\frac{3n_a}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$ la distance entre les atomes. En régime d'ablation, les électrons libres dans les diélectriques doivent avoir, comme dans les métaux, une énergie égale à l'énergie de liaison E_b , mais aussi l'énergie nécessaire pour passer de la bande de valence à la bande de conduction : J_i correspondant au potentiel d'ionisation. La vitesse des électrons se déduit de leur énergie cinétique : $V_e = \sqrt{\frac{2 \text{Energie}}{m_e}} = \sqrt{\frac{2(E_b + J_i)}{m_e}}$. Les valeurs de d , n_e et ν_e^{max} calculées pour les deux matériaux sont reportées dans le tableau 7. Avec ces valeurs de densité électronique et de fréquence de collision on obtient, grâce au modèle de Drude, la permittivité des deux matériaux au seuil: $\epsilon_{SiO_2} = 1,87 + i2,63$ et $\epsilon_{Al_2O_3} = 2,19 + i2,93$. Finalement ces valeurs de permittivité nous permettent de calculer l_s et A (tableau 7).

Matériau	$E_b + J_i$ (eV)	n_e (cm ⁻³)	d (nm)	ν_e^{max} (s ⁻¹)	l_s (cm)	A	F _{TH UB} (J/cm ²) calcul	F _{TH Ji} (J/cm ²) calcul
SiO ₂	17,3	6,6 10 ²²	0,39	5,22 10 ¹⁵	2,4 10 ⁻⁶	0,49	0,26	0,68
Al ₂ O ₃	20,9	1,2 10 ²³	0,33	6,35 10 ¹⁵	2,2 10 ⁻⁶	0,47	0,28	1,36

Tableau 7 : Caractéristiques des matériaux diélectriques estimées en régime d'ablation et calcul des fluences seuils avec les Eq. 4 et 5.

En connaissant la valeur du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de peau, des formules d'échelles peuvent maintenant être utilisées pour calculer les fluences seuil d'ablation théoriques.

Un critère permettant de décrire l'ablation des matériaux diélectriques a été proposé par Jia et al. [50]. Lors de l'ablation les échantillons sont décomposés en atomes et en ions, la densité d'énergie absorbée doit alors dépasser la somme de l'énergie nécessaire au chauffage et à la décomposition de l'échantillon. Cette densité d'énergie est estimée à $U_b=54 \text{ kJ/cm}^3$ pour SiO_2 et $U_b=62 \text{ kJ/cm}^3$ pour Al_2O_3 . Pour calculer la fluence seuil correspondant à l'absorption de cette densité d'énergie on utilise la formule [25] :

$$F_{TH} U_b = \frac{U_b l_s}{A} \quad (4)$$

Les résultats de ce calcul sont inscrits dans le tableau 7 pour les deux matériaux.

E. Gamaly [8] propose une autre formule, en faisant la supposition que le mécanisme d'ablation dominant pour les diélectriques ionisés est le même que celui des métaux (décrit au paragraphe 2.3.2). Cependant, la population d'électrons libres n'étant pas présente initialement il faut apporter de l'énergie en plus aux électrons de la bande de valence pour les promouvoir vers la bande de conduction. Cette énergie est égale au potentiel d'ionisation J_i . La formule permettant d'estimer la fluence seuil d'ablation s'écrit:

$$F_{TH} J_i = \frac{3}{4} (E_b + J_i) \frac{l_s n_e}{A} \quad (5)$$

Les résultats du calcul de fluence seuil théoriques sont aussi reportés dans le tableau 7.

Les équations 4 et 5 donnent dans les deux cas des valeurs de fluence seuil inférieures aux fluences mesurées expérimentalement (tableau 6). Elles permettent malgré cela, de calculer une valeur de fluence seuil supérieure dans le cas du Saphir, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux aux différentes durées d'impulsion.

La principale faiblesse de cette approche réside dans le fait que les équations 4 et 5 ne dépendent pas explicitement de la durée d'impulsion, ce qui est en désaccord avec les résultats expérimentaux. L'influence de la durée d'impulsion est incluse de manière implicite dans les paramètres l_s , A et n_e qui sont directement dépendants de l'intensité laser. Ces paramètres subissent de fortes variations durant et après l'absorption, dont les approximations faites pour estimer la valeur de ces paramètres ne tiennent pas compte. Le résultat obtenu est donc une estimation brute de la fluence seuil d'ablation, permettant de comparer les deux matériaux (entre eux et aux métaux) mais ne permettant pas de retrouver les variations en fonction de la durée d'impulsion.

2.5 Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les seuils d'ablation obtenus pour des impulsions de 15 à 100 fs, avec un laser centré à 800 nm, sur des métaux et des matériaux diélectriques.

Pour les métaux (Al, Cu, Ni et W) la fluence seuil d'ablation mesurée est constante sur la gamme de durée d'impulsion considérée. Ce résultat est en accord avec le fait que l'ensemble des durées d'impulsions soient inférieures aux temps de couplage électron-phonon et suggère des paramètres optiques (réflectivité) variant peu durant l'absorption.

La fluence seuil d'ablation des matériaux diélectriques (SiO_2 et Al_2O_3) évolue avec la durée d'impulsion en particulier entre 15 et 50 fs. Ces matériaux étant initialement transparents, leur seuil d'ablation dépend de la dynamique de création de la population d'électrons libres qui elle-même dépend de la durée d'impulsion du faisceau.

Concernant la comparaison entre les seuils d'ablation pour les métaux et les diélectriques, on mesure des valeurs globalement supérieures d'un ordre de grandeur pour les matériaux diélectriques. Contrairement aux métaux, les électrons de la bande de valence doivent absorber plusieurs photons (absorption MPI) pour gagner une énergie suffisante pour dépasser le band-gap et être promus vers la bande de conduction, rendant le matériau absorbant. Cette énergie à fournir en plus, en comparaison aux métaux, peut expliquer la différence d'ordre de grandeur entre les fluences seuil des deux types de matériaux. La mesure de l'énergie absorbée au seuil d'ablation par les différents matériaux (présentée dans les prochains chapitres) permettra de préciser cette analyse.

Les formules d'échelles utilisées, ciblant un mécanisme d'ablation particulier, ne permettent pas d'obtenir d'estimations convenables des fluences d'ablation. Pour obtenir des résultats quantitatifs plus précis, des modèles prenant en compte l'évolution transitoire des paramètres optiques doivent être utilisés.

Pour poursuivre cette étude et apporter des données expérimentales sur l'évolution des paramètres optiques durant l'irradiation laser nous avons réalisé des expériences de bilan d'énergie sur l'ensemble des matériaux. L'évolution de la réflexion et de la transmission (pour les diélectriques) en fonction de la fluence incidente a été mesurée, donnant accès à l'évolution de l'absorption. Ces résultats seront présentés dans les chapitres 3 et 4 avec une analyse utilisant des modèles plus complets (Modèle à deux températures, modélisation de l'ionisation).

Bibliographie

1. J. Cheng, C.-S. Liu, S. Shang, D. Liu, W. Perrie, G. Dearden, K. Watkins, "A review of ultrafast laser materials micromachining", *Optics & Laser Technology* 46, 88–102 (2013)
2. A.Y. Vorobyev, C. Guo, "Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications", *Laser Photonics Rev.* 4, 3, 385-407 (2019)
3. S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, H. Welling, "Ablation of metals by ultrashort laser pulses", *J. Opt. Soc. Am.B*, Vol 14, No 10 (1997)
4. F. Dausinger, F. Lichtner, H. Lubatschowski (Eds.): "Interaction with metals", *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*, *Topics Appl. Phys.* 96, 105–114 (2004)
5. B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. Von Der Linde, S.I. Anisimov, "Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation", *Appl. Phys. A* 79, 767–769 (2004)
6. B. Chimier, V. T. Tikhonchuk and L. Hallo, "Heating model for metals irradiated by a subpicosecond laser pulse", *Phys. Rev. B* 75, 195124 (2007)
7. A. Suslova, , & A. Hassanein, "Simulation of femtosecond laser absorption by metallic targets and their thermal evolution", *Laser and Particle Beams*, 35(3), 415-428 (2017)
8. E.G Gamaly, A.V. Rode, B. Luther-Davies, V.T. Tikhonchuk, "Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics" *Phys. Plasmas* 9, 949 (2002)
9. O. Utéza, P. Blandin, L. Charmasson, G. Coustillier, D. Grojo, A. Kabashin, M. Lebugle, N. Sanner, V. Tcheremiskine, M. Sentis, F. Légaré, J.-C. Kieffer, *ASUR: Plateforme d'Applications des Sources laser Ultra-Rapides pour l'imagerie X et l'interaction laser-matière*, EDP Sciences, UVX 2012 ; 01004 (2013)
10. C. Pasquier, P. Blandin, R. Clady, N. Sanner, M. Sentis, O. Utéza, Yu Li, Shen Yan long, "Handling beam propagation in air for nearly 10-fs laser damage experiments", *Opt. Comm.* 355, 230 (2015)
11. J.M. Liu, "Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes", *Opt. Lett.* 7, 196 (1982)
12. N. Sanner, O. Utéza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, M. Sentis, "Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation threshold in dielectrics", *Appl. Phys. A* 94, 889-897, (2009)

13. A.M. Prokhorov, V.I. Konov, I. Ursu, I.N. Mihailescu, "Laser heating of metals", The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics (1990)
14. A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices", *Appl. Opt.* 37, 5271-5283 (1998)
15. I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica", *J. Opt. Soc. Am.* 55, 1205-1208 (1965)
16. I. H. Malitson, M. J. Dodge, "Refractive Index and Birefringence of Synthetic Sapphire", *J. Opt. Soc. Am.* 62, 1405 (1972)
17. E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O.W. Käding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger, E. Neske, "The influence of Thermal Diffusion on Laser Ablation of Metal Films", *Appl. Phys. A* 58, 129-136 (1994)
18. N. Lasemi, U. Pacher, L.V. Zhigilei, O. Bomati-Miguel, R. Lahoz, W. Kautek, "Pulsed laser ablation and incubation of nickel, iron and tungsten in liquids and air", *Appl. Surf. Sci.* 433, 772-779 (2018)
19. D. A. Willis, X. Xu, "Heat transfer and phase change during picosecond laser ablation of nickel", *Int. J. Heat Mass Transfer* 45, 3911-3918, (2002)
20. J. Gütde, J. Hohlfeld, J.G. Müller, E. Matthias, "Damage threshold dependence on electron-phonon coupling in Au and Ni films", *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998)
21. Zhang Lei, CAO Xiaowen, Li Shunguang, XIANG Ruyi and SUN Huichao, "Investigation of femtosecond laser ablation threshold for nickel template", *Applied Mechanics and Materials Vols. 633-634*, pp 665-670, (2014)
21. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, « Optical ablation by high-power short-pulse lasers », *J. Opt. Soc. Am. B* 13 (2), 459 (1996)
22. Jeppe Byskov-Nielsen, J-M Savolainen, M.S. Christensen, P. Balling, "Ultra-short pulse laser ablation of copper, silver and tungsten: experimental data and two-temperature model simulations", *Appl. Phys. A* 103 (2011)
23. S. Martin, J. Krüger, A. Hertwig, A. Fiedler, W. Kautek, « Femtosecond laser interaction with protection materials », *Appl. Surf. Sci.* 208-209, 333 (2003)
24. R. Le Harzic, D. Breitling, M. Weikert, S. Sommer, C. Föhl, F. Dausinger, S. Valette, C. Donnet, E. Audouard, "Ablation comparison with low and high energy densities for Cu and Al with ultra-short laserpulses" *Appl. Phys. A* 80, 1589 (2005)
25. J. Byskov-Nielsen, J-M Savolainen, M.S. Christensen, P. Balling, ""Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates", *Appl. Phys. A* 101, 97:101 (2010)

26. C. Momma, S. Nolte, B.N. Chichkov, F.V. Alvensleben, A. Tünnermann, "Precise laser ablation with ultrashort pulses", *Appl. Surf. Sci* 109/110, 15–19 (1997)
27. E. Bévilion, J.P. Colombier, V. Recoules, R. Stoian, "Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium: A first-principles study". *Physical Review B*. 89, 115117 (2014)
28. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edn. (CRC Press, London, 2003–2004)
29. D.F. Price, R.M. More, R.S. Walling, G. Guethlein, R.L. Sheperd, R.E. Stewart, W.E. White, "Absorption of Ultrashort Laser Pulses by Solid Targets Heated Rapidly to Temperatures 1-1000 eV", *Phys. Rev. Lett.* 75, 252 (1995)
30. S.E. Kirkwood, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, A.V. Brantov, V.Yu. Bychenkov, *Phys. Rev. B* 79, 144120 (2009)
31. B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, and M.D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics", *Phys. Rev. B*, 53, 1749 (1996)
32. M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky, and A. M. Rubenchik, "Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials", *J. Appl. Phys.* 85, 6803 (1999)
33. B. Chimier, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal and J. C. Kieffer, "Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime", *Phys. Rev. B* 84, 094104 (2011)
34. V.V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, and D. Von Der Linde, "Multiphoton ionization in dielectrics: comparison of circular and linear polarization", *Phys. Rev. Lett.* 97, 237403 (2006)
35. A. Mouskeftaras, S. Guizard, N. Fedorov, S. Klimentov, "Mechanisms of femtosecond laser ablation of dielectrics revealed by double pump–probe experiment", *Appl Phys A* 110, 709–715 (2013)
36. E. G. Gamaly and A. V. Rode, "Transient optical properties of dielectrics and semiconductors excited by an ultrashort laser pulse", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 31, No. 11 (2014)
37. P. B. Allen, "Misbehaviour of metals," *Nature* 405, 1007–1008 (2000)

38. K. Eidmann, J. Meyer-ter-Vehn, T. Schlegel, and S. Huller, "Hydrodynamic simulation of subpicosecond laser interaction with solid density matter," *Phys. Rev. E* 62, 1202–1214 (2000)
39. J.H. Marburger, "Self-focusing: Theory," *Prog. Quant. Electron.* 4, 35-110 (1975)
40. M.J. Weber, "Handbook of Optical Materials", ed., CRC Press, LLC, NYC, USA (2003)
41. K. Furusawa, K. Takahashi, H. Kumagai, K. Midorikawa, M. Obara, "Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser", *Appl. Phys. A* 69, S359–S366 (1999)
42. K.-H. Leitz, B. Redlingshöfer, Y. Reg, A. Otto, M. Schmidt, "Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses", *Physics Procedia* 12, 230–238 (2011)
43. P. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G.M. O'Connor, "Ablation thresholds in ultrafast laser micro-machining of common metals in air", *Proc. of SPIE Vol. 4876* 470-478 (2012)
44. M. Hashida, A.F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa, J.F. Wagner, "Ablation threshold dependence on pulse duration for copper", *Applied Surface Science* 197-198 862-867 (2002)
45. O. Utéza, N. Sanner, B. Chimier, A. Brocas, N. Varkentina, M. Sentis, P. Lassonde, F. Légaré and J.C Kieffer, "Control of material removal of fused silica with single pulses of few optical cycles to sub-picosecond duration," *Appl. Phys. A* 105, 131 (2011)
46. M. Lebugle, "Etude des phénomènes d'absorption laser en régime femtoseconde pour l'ablation de matériaux diélectriques", (PhD thesis, LP3, Marseille, 2013).
47. L. Canova, S. Kourtev, N. Minkovski, A. Jullien, R. Lopez-Martens, O. Albert and S. M. Saltiel, "Efficient generation of cross-polarized femtosecond pulses in cubic crystals with holographic cut orientation," *Appl. Phys. Lett.* 92, 1102 (2008)
48. A. Jullien, S. Kourtev, O. Albert, G. Chériaux, J. Etchepare, N. Minkovski, and S.M. Saltiel, "Highly efficient temporal cleaner for femtosecond pulses based on cross polarized wave generation in a dual crystal scheme," *Appl. Phys. B* 84, 409 (2006)
49. C. Pasquier, "Ablation d'une cible solide diélectrique par une impulsion ultrabrève dans l'air", (PhD thesis, LP3, Marseille, 2018).
50. T. Q. Jia, Z.Z. Xu, R.X. Li, D.H. Feng, X.X. Li, C.F. Cheng, H.Y. Sun, N.S. Xu, and H.Z. Wang, "Mechanisms in fs-laser ablation in fused silica", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 9, 5166 (2004)

Chapitre 3 : Absorption d'une impulsion ultracourte par un métal

Sommaire

3.1 Introduction et objectifs	76
3.2 Rappels théoriques	77
3.2.1. Modèle de Drude-Lorentz	77
3.2.2. Modèle à deux températures	79
3.3 Expérience de mesure de réflectivité	81
3.3.1. Description de l'expérience	81
3.3.2. Comparaison des montages expérimentaux	82
3.4 Résultats expérimentaux	84
3.5 Caractéristiques de l'absorption au niveau du seuil d'ablation	90
3.5.1. Aluminium et Tungstène	90
3.5.2. Cuivre et Nickel	99
3.6 Caractéristiques de l'absorption au-delà du seuil	109
3.6.1. Evolution de la réflectivité	109
3.6.2. Intérêt des impulsions ultracourtes?	115
3.7 Conclusion	123
Bibliographie	125

3.1 Introduction et objectifs

Dans le chapitre précédent nous avons étudié l'évolution des seuils d'ablation de différents matériaux, dont quatre métaux : l'Aluminium, le Cuivre, le Nickel et le Tungstène. Cette étude a été réalisée dans une gamme de durées d'impulsion jusqu'alors peu explorée expérimentalement : de 15 fs à 100 fs. Une analyse simple, utilisant des formules d'échelle a permis d'apporter un premier éclairage sur ces résultats, mais nous n'avions pour l'instant pas accès à l'évolution des caractéristiques optiques des matériaux durant l'absorption. Le but premier de ce chapitre est d'apporter un ensemble de résultats expérimentaux portant sur des mesures de réflectivité en fonction de la fluence incidente. Ces mesures ont été réalisées avec des durées d'impulsion de 15, 30, 50 et 100 fs, sur les quatre métaux précédemment cités. Cet ensemble de données nous permettra d'avoir accès à la valeur d'énergie absorbée, pour une gamme de fluences incidentes allant de 0,1 à 10 J/cm².

Dans les métaux, où les électrons sont présents en nombre dans la bande de conduction, l'absorption d'une impulsion ultracourte entraîne un chauffage de la population électronique par mécanisme de Bremsstrahlung Inverse. La fréquence de collision électronique augmente, et si l'impulsion est suffisamment intense, les propriétés optiques du matériau (réflectivité, épaisseur de peau) vont être modifiées. Classiquement, pour décrire l'évolution de la réflectivité d'un gaz d'électrons libres, le modèle de Drude est utilisé. Cependant, dans certains métaux, les caractéristiques électroniques (Densité électronique des états (DOS) et leur degré de remplissage (fonction d'occupation)) peuvent jouer un rôle important dans l'évolution de la fréquence plasma et de la fréquence de collision électronique, et donc dans l'évolution des propriétés optiques. L'analyse des mesures de réflectivité nous permettra alors de mettre en lumière l'influence des caractéristiques de certains métaux, en particulier les métaux de transitions où les états électroniques de la bande d jouent un rôle important [1:3]. Pour cela, nous comparerons les mesures de réflectivité obtenues aux modèles théoriques classiques (modèle à deux températures [4], modèle de Drude/Drude-Lorentz [5]) à différents niveaux d'excitations.

La partie 3.2 détaille les différents modèles théoriques utilisés durant ce chapitre. La partie 3.3 est consacrée à la description du dispositif expérimental. Les résultats des mesures de réflectivité seront présentés dans la partie 3.4, et les parties 3.5 et 3.6 proposeront une analyse des résultats expérimentaux au seuil d'ablation puis pour des excitations à des fluences supérieures au seuil.

3.2 Rappels théoriques

3.2.1. Modèle de Drude-Lorentz

Pour calculer la fonction diélectrique des métaux étudiés, et avoir accès à l'évolution de la réflectivité, le modèle de Drude-Lorentz (de formulation plus générale que le modèle de Drude) est utilisé. Comme nous le verrons par la suite, ce dernier permet de mieux rendre compte des propriétés optiques du matériau dans de nombreux cas d'éclairement. En particulier lorsque le matériau peut être considéré comme au repos³ ou très faiblement excité ($F \ll F_{th}$). Le modèle de Drude (contenu dans celui de Drude-Lorentz), classiquement utilisé pour décrire la réponse optique d'un métal, sera également employé dans ce travail. La comparaison entre ces deux approches de modélisation étant notamment réalisée dans la partie 3.6.

Dans ce modèle, les électrons soumis à un champ électrique extérieur sont traités comme des particules oscillantes avec un terme décrivant les électrons libres et un terme décrivant les collisions inter-bandes (Lorentz). La permittivité diélectrique s'écrit alors [5]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{intra} + \varepsilon_{inter} = \left[1 - \frac{f_0 \omega_p^2}{\omega(\omega - i\nu_{eff})}\right]_D + \left[\sum_{j=1}^k \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j}\right]_L \quad (1)$$

Le premier terme correspond au modèle de Drude, décrivant l'évolution de la permittivité suite aux collisions intrabandes (modèle de l'électron libre), où f_0 est la force d'oscillateur, ν_{eff} est la fréquence de collision électronique, ω est la fréquence du laser ($2,35 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ à 800 nm) et $\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \varepsilon_0}}$ est la fréquence plasma avec e et m_e la charge et la masse d'un électron, n_e la densité électronique du métal et ε_0 la permittivité du vide.

Le second terme est le terme de Lorentz décrivant l'oscillation des électrons liés, excités par des collisions inter-bandes (bandes s-p/ bande d). Où f_j , ω_j , et Γ_j , sont respectivement la force de l'oscillateur, la fréquence et le taux de collision des électrons liés excités par la transition inter-bandes j . Les valeurs des différents paramètres entrant en jeu dans ce calcul, pour les quatre métaux étudiés ici, sont données par Rakic [5] pour un matériau au repos. Nous avons listé ces paramètres dans le tableau 1 pour les matériaux étudiés.

En connaissant la valeur de la permittivité ε on peut calculer l'évolution de la réflectivité avec la formule $R = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1}\right|^2$. Nous avons présenté au chapitre précédent les

³ Matériau au repos : Désigne le régime d'irradiation par de très faibles fluences/intensités pour lesquelles aucune modification significative de température (électronique et du réseau) et de permittivité n'ont lieu. La réponse optique du matériau est alors donnée par les formules de Fresnel et la permittivité complexe du matériau.

mesures de réflectivité au repos effectuées avec un faisceau collimaté, pour l'ensemble des métaux étudiés. A partir de cette mesure, en utilisant le modèle de Drude-Lorentz, on peut estimer la valeur de la fréquence de collision électronique au repos de nos échantillons.

Paramètre	Aluminium	Cuivre	Nickel	Tungstène
f_0	0,532	0,575	0,096	0,206
f_1	0,227	0,061	0,100	0,054
Γ_1	0,333	0,378	4,511	0,530
ω_1	0,162	0,291	0,174	1,004
f_2	0,050	0,104	0,135	0,166
Γ_2	0,312	1,056	1,334	1,281
ω_2	1,544	2,957	0,582	1,917
f_3	0,166	0,723	0,106	0,706
Γ_3	1,351	3,213	2,178	3,332
ω_3	1,808	5,300	1,597	3,580
f_4	0,030	0,638	0,729	2,590
Γ_4	1,802	4,305	6,292	5,836
ω_4	4,604	11,18	6,089	7,498

Tableau 1 : Valeurs des coefficients du modèle de Drude-Lorentz obtenus pour un spectre allant de 0,1 à 6 eV, les coefficients Γ_i et ω_i sont exprimés en eV [5].

Pour rappel, lorsqu'un métal est au repos, sa fréquence de collision électronique est dominée par les collisions entre les électrons et les phonons. L'expression de la fréquence de collision électron-phonon s'écrit [6]:

$$\nu_{e-ph} = \frac{3}{2} C_\omega \frac{k_B T_i}{\hbar} \quad (2)$$

Avec k_b la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck, T_i la température du réseau et C_ω une constante ajustée pour retrouver la valeur de réflectivité au repos. Les valeurs de ν_{e-ph} obtenues en utilisant le modèle de Drude-Lorentz et les valeurs de R_0 mesurées sont reportées dans le tableau 2.

	Aluminium	Cuivre	Nickel	Tungstène
Electrons libres/atome	3	1	2	2
n_e (cm⁻³)	1,63 10 ²³	8,51 10 ²²	1,82 10 ²³	1,26 10 ²³
ω_p (s⁻¹)	2,28 10 ¹⁶	1,64 10 ¹⁶	2,42 10 ¹⁶	2,01 10 ¹⁶
E_F (eV)	10,8	7,05	11,7	9,2
R_0 (+/- 0,012) (Cf. Chapitre 2)	0,86	0,97	0,69	0,51
Coefficient C_ω	10	0,49	0,78	2,00
ν_{e-ph}	5,9 10 ¹⁴	5,310 ¹³	1,00 10 ¹⁴	1,91 10 ¹⁴

Tableau 2 : Caractéristiques (au repos) des métaux étudiés [5].

Ces valeurs de fréquence de collision au repos nous serviront de point de départ pour calculer l'évolution de la réflectivité pendant et après l'absorption d'une impulsion. Lorsque la température électronique augmente, la fréquence de collision va être dominée par les collisions électron-électron. La théorie des liquides de Fermi permet de décrire l'évolution d'un électron excité ayant une énergie E dans une population électronique thermalisée à la température T_e [7,8]:

$$\nu_{e-e} = \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_p (\pi k_B T_e)^2 + (E - E_F)^2}{128 E_F^2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T_e}\right)} \quad (3.a)$$

Où ω_p est la fréquence plasma, n_e la densité électronique, e et m_e la charge et la masse électronique, ϵ_0 la permittivité du vide, E le niveau d'énergie d'un électron, E_F l'énergie de Fermi et k_B la constante de Boltzmann. Lorsque $(E - E_F) < k_B T_e$ (faibles excitations) cette équation se simplifie sous la forme :

$$\nu_{e-e} = \frac{\pi^4 k_B^2 \sqrt{3} \omega_p}{256 E_F^2} T_e^2 \quad (3.b)$$

Lors de l'absorption d'une impulsion ultracourte, la température électronique augmente fortement, à l'échelle de l'impulsion, puis l'énergie est transférée au réseau à des échelles de temps plus longues (piconsecondes). Dans un régime de solide froid, lorsque la température électronique est inférieure à la température de Fermi du métal, la fréquence de collision effective augmente donc d'abord en fonction de T_e^2 (collisions e-e) puis en fonction de T_i (collisions e-ph). Pour décrire de manière complète les échanges d'énergie se produisant lors de l'interaction, on considère la fréquence de collision effective comme étant la somme des fréquences de collisions électron-phonon et électron-électron.

Pour calculer l'évolution de la fréquence de collision effective (et de la réflectivité) nous devons donc avoir accès à l'évolution des températures T_e et T_i au cours du temps.

3.2.2. Modèle à deux températures

Le modèle à deux températures [4], qui a été présenté en détail dans le chapitre 1, décrit les échanges d'énergies entre la population électronique et le réseau. Dans ce modèle, la thermalisation de la population électronique vers une distribution permettant de définir une température électronique (T_e) est supposée instantanée. Deux équations couplées permettent alors de décrire les échanges d'énergie entre la population électronique de température T_e et le réseau de température T_i :

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} (\kappa_e [T_e] \frac{\partial T_e}{\partial x}) - g (T_e - T_i) + S(x,t) \\ C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} &= g (T_e - T_i) \end{aligned} \quad (4)$$

C_e et C_i sont les capacités thermiques des électrons et du réseau, g est le couplage électron-phonon et κ_e est la conductivité thermique électronique qui varie en fonction de la fréquence de collision électronique ν_{eff} selon la formule $\kappa_e = V_F^2 C_e / 3\nu_{eff}$ [1], où V_F est la vitesse de Fermi. $S(x,t)$ est le terme source désignant la quantité d'énergie laser absorbée : $S(x,t) = \alpha(1 - R)I(t) \exp(-x\alpha)$, où α est l'inverse de la profondeur de pénétration optique, R la réflectivité, $I(t)$ l'intensité du laser et x indique la coordonnée spatiale selon l'axe optique. Le modèle à deux températures sera utilisé pour étudier la réponse optique principalement pendant l'impulsion, le transport optique est alors essentiellement assuré par les électrons. Nous négligerons donc le terme concernant la conductivité thermique du réseau dans l'équation 4.

Les métaux étudiés au cours de cette thèse ont des caractéristiques électroniques différentes qui seront précisées dans la suite du chapitre. Ces caractéristiques (densité d'états électroniques: DOS) sont fortement dépendantes de la température électronique [1:3]. Lors du chauffage des électrons par l'impulsion laser, la capacité thermique électronique C_e et le couplage électron-phonon g vont évoluer de manière différente selon le métal irradié. Lin et al. [1] ont calculé l'évolution de ces paramètres en fonction de T_e grâce à un modèle utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

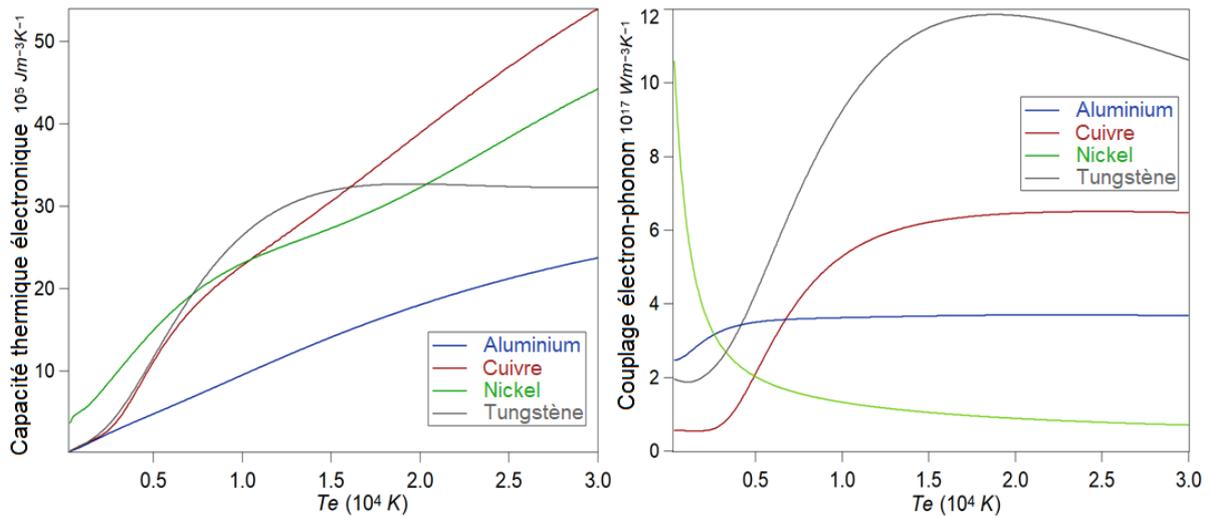


Figure 1 : Evolution de la capacité électronique (gauche) et du couplage électron-phonon (droite) en fonction de la température électronique pour les 4 métaux étudiés [1].

Pour rappel, l'évolution du couplage g et de la capacité électronique C_e , en fonction de T_e pour les différents métaux étudiés, sont tracés sur la figure 1. L'analyse présentée dans la suite du chapitre utilisera le modèle à deux températures avec les paramètres g et C_e calculés par Lin (Fig. 1).

3.3 Expérience de mesure de réflectivité

3.3.1. Description de l'expérience

Le but de l'expérience est de mesurer l'évolution de la réflectivité d'échantillons métalliques en fonction de la fluence incidente, pour des durées d'impulsion de 15, 30, 50 et 100 fs. La mesure de réflectivité permet alors d'avoir accès à la valeur d'énergie absorbée grâce au principe de conservation de l'énergie et à la formule $E_{\text{absorbée}} = 1 - E_{\text{réfléchi}}$.

L'ensemble des expériences a été réalisé en régime mono-tir, en utilisant la ligne 5a de la salle ASUR. Cette ligne laser délivre des impulsions polarisées linéairement avec un taux de répétition de 100 Hz, une énergie maximale de 1 mJ avec des fluctuations rms de 1 %. La longueur d'onde est centrée à 800 nm avec un spectre allant de 760 à 840 nm (FWHM). En fonction des durées d'impulsions, deux montages expérimentaux ont été utilisés. Le détail de ces montages a été présenté sur la figure 2 du chapitre 2.

Le premier montage permet d'utiliser des durées d'impulsion entre 30 et 100 fs. Pour cela, on utilise un compresseur à réseau induisant une dérive de fréquence (« Chirp ») dans l'impulsion laser. Le second montage permet d'accéder à des durées d'impulsions de 15 fs. Nous avons pour cela utilisé le processus non-linéaire « Cross-polarized wave » (XPW, détaillé dans le chapitre 2) permettant d'élargir le spectre à 720 – 880 nm. XPW est un processus non-linéaire du troisième ordre [35-36]. L'onde incidente, polarisée linéairement, traverse un cristal non-linéaire entraînant la création d'une onde à la polarisation croisée ayant un spectre élargi d'un facteur $\sqrt{3}$. Notre montage utilise deux cristaux de fluorure de Baryum (BaF_2) montés en cascade, dont la distance est optimisée pour améliorer le contraste de conversion. La conversion non-linéaire au travers des deux cristaux, et en amont, le filtrage spatial en champ lointain, peuvent modifier la distribution modale du faisceau. Pour estimer les possibles influences de ces modifications sur les résultats expérimentaux, des expériences complémentaires ont été réalisées et seront présentées dans la partie 3.3.2.

En sortie du tube XPW, le faisceau a une énergie maximale de 45 μJ et une fluctuation tir à tir de 2,5 % rms. Dans les deux montages expérimentaux l'énergie incidente est contrôlée à l'aide d'une lame demi-onde et d'un ensemble de 4 polariseurs disposés à l'angle de Brewster. La dispersion de ces optiques est prise en compte dans le contrôle (à l'aide du compresseur à réseau) et la mesure de durée d'impulsion. Cette mesure est réalisée juste avant la parabole hors-axe, servant à focaliser le faisceau sur l'échantillon. Nous utilisons pour cela deux autocorrélateurs de second ordre. Le faisceau est aussi caractérisé spatialement avant chaque expérience.

Lors de la mesure de l'évolution de la réflectivité des échantillons, pour chaque mono-tir à une fluence donnée, le signal incident et le signal réfléchi sont collectés à l'aide de photodiodes. La réflectivité intégrée sur la durée de l'impulsion ($R = E_{\text{réfléchi}}/E_{\text{incidente}}$) est alors obtenue en fonction de la fluence incidente. Pour les fluences incidentes les plus faibles, on mesure une réflectivité constante. Les courbes de réflectivité sont alors

normalisées en posant, dans cette gamme de fluence, $R=R_0$, R_0 étant la réflectivité mesurée au repos avec un faisceau collimaté (voir chapitre 2).

Au cours de nos expériences, l'intensité du laser peut atteindre $\sim 4 \cdot 10^{14}$ W/cm². Dans ces conditions, la propagation du faisceau dans l'air peut être affectée par l'effet Kerr (autofocalisation) et par la création d'un plasma avant la cible (défocalisation). Nous avons déterminé sur les deux montages l'énergie à partir de laquelle nous mesurons un décalage du plan focal. Sur le premier montage, à 30 fs, le décalage est mesuré pour une énergie de ~ 10 μ J et sur le montage utilisant des impulsions de 15 fs les effets non linéaires commencent à être significatifs à partir de 4,3 μ J [9]. Ces deux valeurs d'énergie seront indiquées sur les courbes de réflectivité présentées dans la partie 3.4.

3.3.2. Comparaison des montages expérimentaux

Nous avons montré, dans le chapitre 2, l'utilité d'utiliser des montages expérimentaux différents, à la fois pour s'adapter au mieux aux contraintes posées par l'utilisation d'impulsions ultracourtes (réduction des effets non linéaires dans l'air) et aussi pour travailler dans des conditions opératoires les plus similaires possibles (taille du faisceau similaire au plan focal). Il convient cependant de vérifier l'influence potentielle des deux montages sur les mesures de réflectivité. En effet, d'une part les deux montages ont des conditions de focalisation différentes avec une parabole hors-axe de distance focale 152,4 mm dans le montage A et une parabole hors-axe de 50,8 mm dans le montage B. De plus, pour atteindre une durée d'impulsion de 15 fs, le faisceau de la ligne 5.a traverse un tube XPW modifiant la taille du faisceau et pouvant induire d'autres modes laser. Pour évaluer les possibles influences de la géométrie du faisceau et du montage expérimental, nous avons réalisé deux expériences complémentaires, sur un échantillon de Nickel irradié par une impulsion à 30 fs, de la même manière que pour les mesures de seuil d'ablation dans le chapitre 2.

La première comparaison permet de tester l'influence des conditions de focalisation différentes (paraboles hors-axe) des deux montages. Pour cela, on compare l'évolution de la réflectivité obtenue avec le faisceau de la ligne 5.a sur les montages A et B. Les résultats de ces deux expériences sont tracés sur la figure 2, en rouge (montage A) et en bleu (montage B).

La seconde comparaison permet de tester l'influence du spectre (chirp) et de la géométrie du faisceau (taille, modes, distribution spatiale). On compare, pour cela, l'évolution de la réflectivité obtenue avec la ligne 5.a sur le montage B et la réflectivité mesurée sur le même montage avec une impulsion issue du tube XPW étirée à 30 fs l'aide du compresseur à réseau. Les résultats de ces deux expériences sont tracés sur la figure 2, en rouge (ligne 5.a, montage B) et en gris (ligne XPW étirée, montage B).

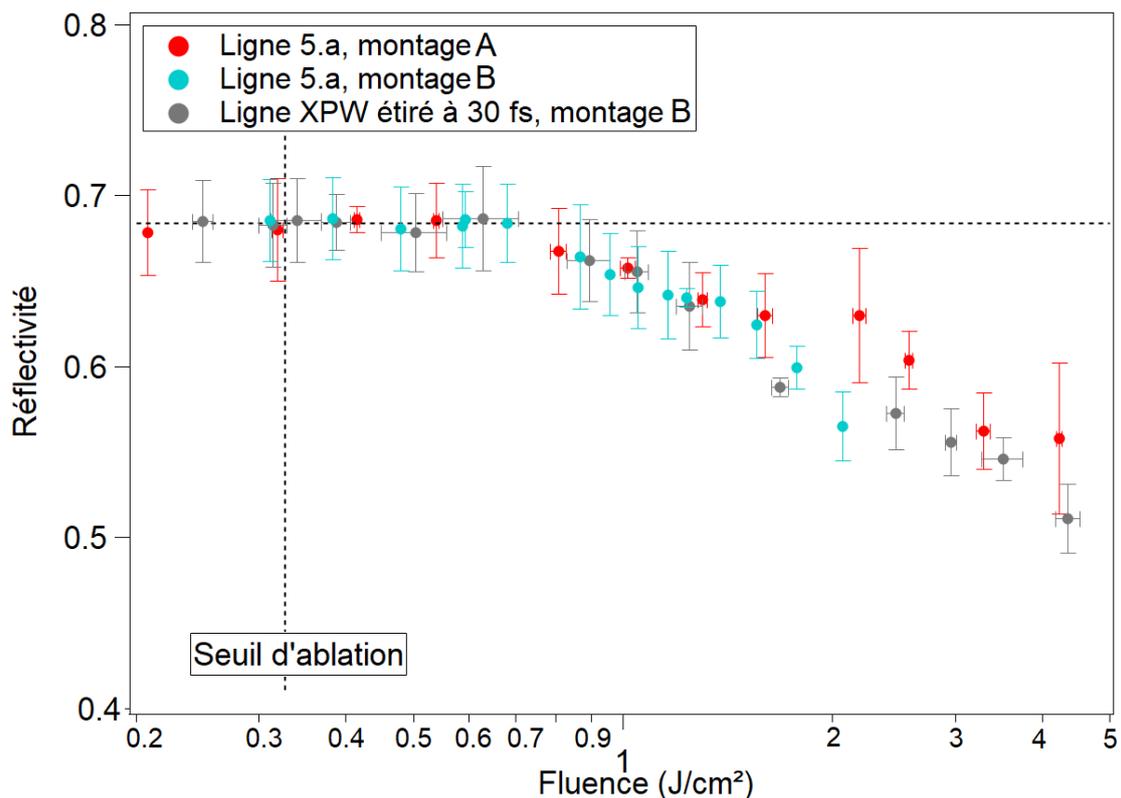


Figure 2 : Evolution de la réflectivité d'un échantillon de Nickel en fonction de la fluence incidente d'une impulsion de 30 fs. Expérience réalisée sur le montage A avec le faisceau 5.a (rouge), sur le montage B avec le faisceau 5.a (bleu) et sur le montage B avec le faisceau XPW (gris).

Pour l'ensemble des expériences, à la fluence seuil d'ablation on mesure une réflectivité égale à la réflectivité au repos. Puis, lorsque la fluence atteint une valeur de $\sim 0,8 \text{ J/cm}^2$ la réflectivité diminue dans les trois cas de manière similaire.

Lorsque la fluence augmente au-delà de 2 J/cm^2 on mesure une baisse de réflectivité plus prononcée pour les deux expériences réalisées sur le montage B, avec une réflectivité entre 2 à 4% plus faible que pour l'expérience réalisée sur le montage A. La différence de focalisation entre les deux montages a donc une faible influence sur les résultats expérimentaux, et cela uniquement à fluence élevée ($> F_{th}$). Cet écart est du même ordre que l'incertitude de mesure de réflectivité et aura donc une incidence limitée sur les résultats expérimentaux. Nous pourrions donc comparer directement les expériences sans nous soucier d'une éventuelle influence du montage expérimental sur lequel elles ont été obtenues. De la même manière, nous pouvons aussi conclure que la variation de réflectivité observée à fluence élevée n'est pas sensible au chirp ou contenu spectral de l'impulsion (superposition des courbes bleue et grise, Fig 2).

3.4 Résultats expérimentaux

a) évolution de la réflectivité : phénoménologie générale

L'évolution de la fraction d'énergie réfléchi en fonction de la fluence incidente est présentée sur les figures 3 (Al, Cu) et 4 (Ni, W) pour des durées d'impulsion de 15, 30, 50 et 100 fs. Dans l'ensemble des expériences, pour des fluences incidentes inférieures ou égales au seuil d'ablation, on mesure une réflectivité inchangée, restant équivalente à la réflectivité au repos. Puis, lorsque la fluence incidente augmente au-delà du seuil, on mesure pour les échantillons d'Al, Cu, et Ni une diminution de la réflectivité. Cette diminution est plus importante lorsque les matériaux sont irradiés par des impulsions de durées plus courtes. Les résultats des expériences sur l'échantillon de Tungstène sont différents. Lorsque la fluence augmente on mesure d'abord une augmentation de la réflectivité (au-dessus de la valeur au repos), puis une diminution de la réflectivité pour les fluences les plus importantes. Ce résultat s'explique par les caractéristiques électroniques du Tungstène, sur lesquelles nous reviendrons en détail dans la partie 3.5.1. Cette évolution est en bon accord avec la littérature. M. Minissale et al [10] ont mesuré une augmentation de la réflectivité suite à l'augmentation de la température d'un échantillon de Tungstène (laser continu) et H. Zhang et al [11] ont aussi mesuré une augmentation de la réflectivité pour des fluences proches du seuil de modification du matériau à l'aide de mesure de réflectivité par ellipsométrie résolue en temps (impulsion de 120 fs). E. Bevillon et al [3] avec des calculs théoriques (DFT) ont aussi estimé que la réflectivité du Tungstène augmentait avec la température électronique. Il n'existe pas, à notre connaissance, dans la littérature, de mesures de réflectivité avec des impulsions de durées inférieures à 100 fs, et ce, pour les quatre métaux étudiés dans cette thèse.

Dans les métaux, la bande de conduction est densément peuplée ($n_e \sim 10^{22}-10^{23} \text{ cm}^{-3}$). Lors de l'interaction avec l'impulsion, les électrons absorbent linéairement des photons par mécanisme de Bremsstrahlung Inverse. L'absorption linéaire entraîne un chauffage de la population électronique et une augmentation de la fréquence de collision. Les modèles de Drude et de Drude-Lorentz permettent de calculer l'évolution de la réflectivité en fonction de la fréquence de collision électronique totale (collisions électron-électron et électron-ion). Le modèle de Drude fait l'approximation d'un plasma d'électrons libres, il ne prend donc pas en compte de manière complète la structure électronique des métaux. Les métaux étudiés au cours de ce chapitre possèdent des structures électroniques (DOS) complexes qui seront présentées en détail dans les parties suivantes. La présence d'électrons associés à la bande d (dans le cas de Cu, Ni et W), va entraîner des transitions inter-bandes suite au chauffage de la population électronique. L'étude de ces métaux nécessite donc d'utiliser le modèle de Drude-Lorentz (Partie 3.2.1) qui permet de prendre en compte les collisions inter-bandes. Sur la figure 5 nous avons utilisé l'Eq. 1 et les coefficients du tableau 1 pour calculer l'évolution de la réflectivité en fonction de la fréquence de collision pour les quatre métaux étudiés.

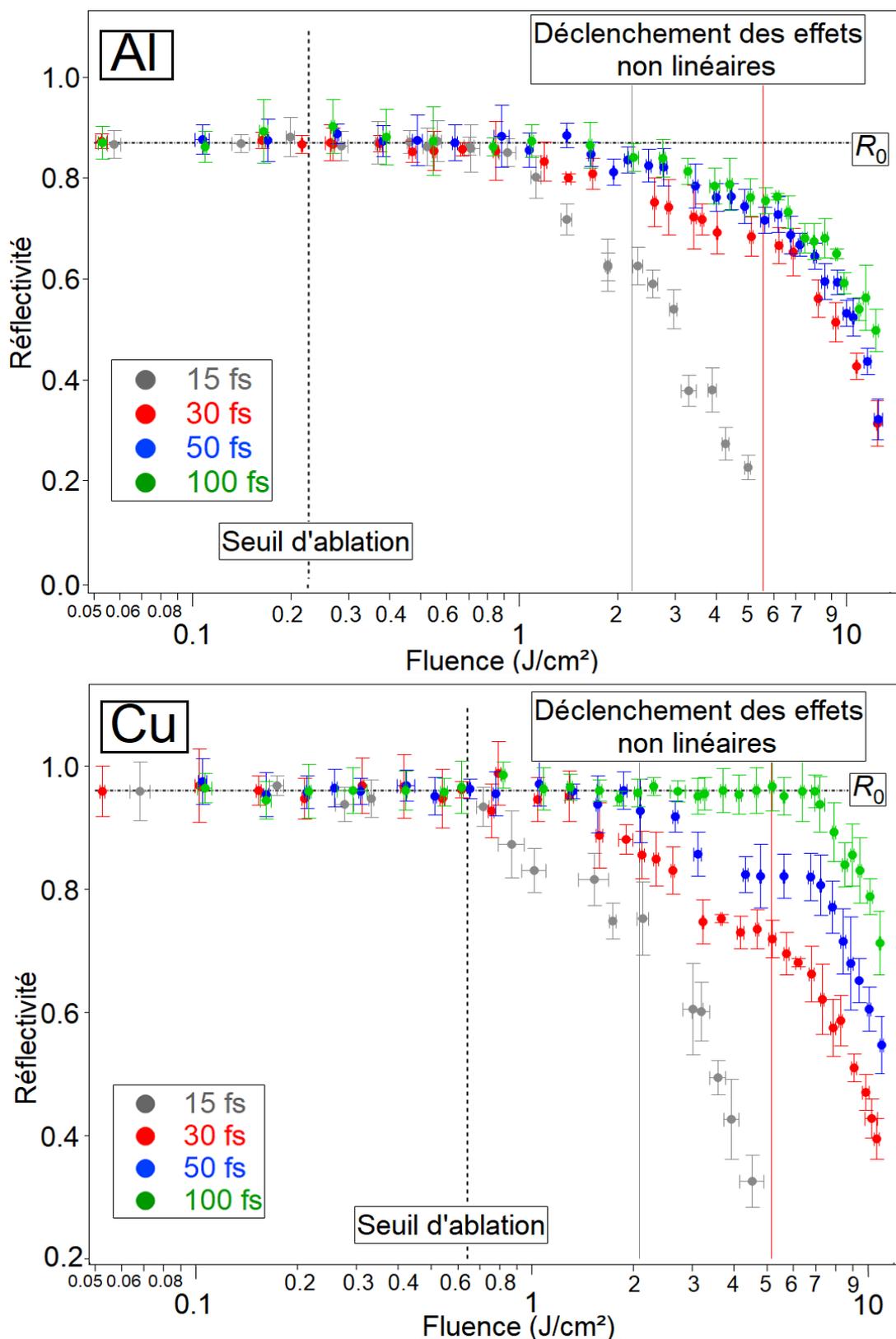


Figure 3 : Evolution de la réflectivité en fonction de la fluence des échantillons d'Al et Cu, pour des durées d'impulsions allant de 15 à 100 fs. La ligne horizontale correspond à la réflectivité mesurée au repos. La ligne pointillée verticale correspond à la fluence seuil et les lignes verticales grises et rouges correspondent au déclenchement des effets non linéaires mesuré sur les deux montages expérimentaux.

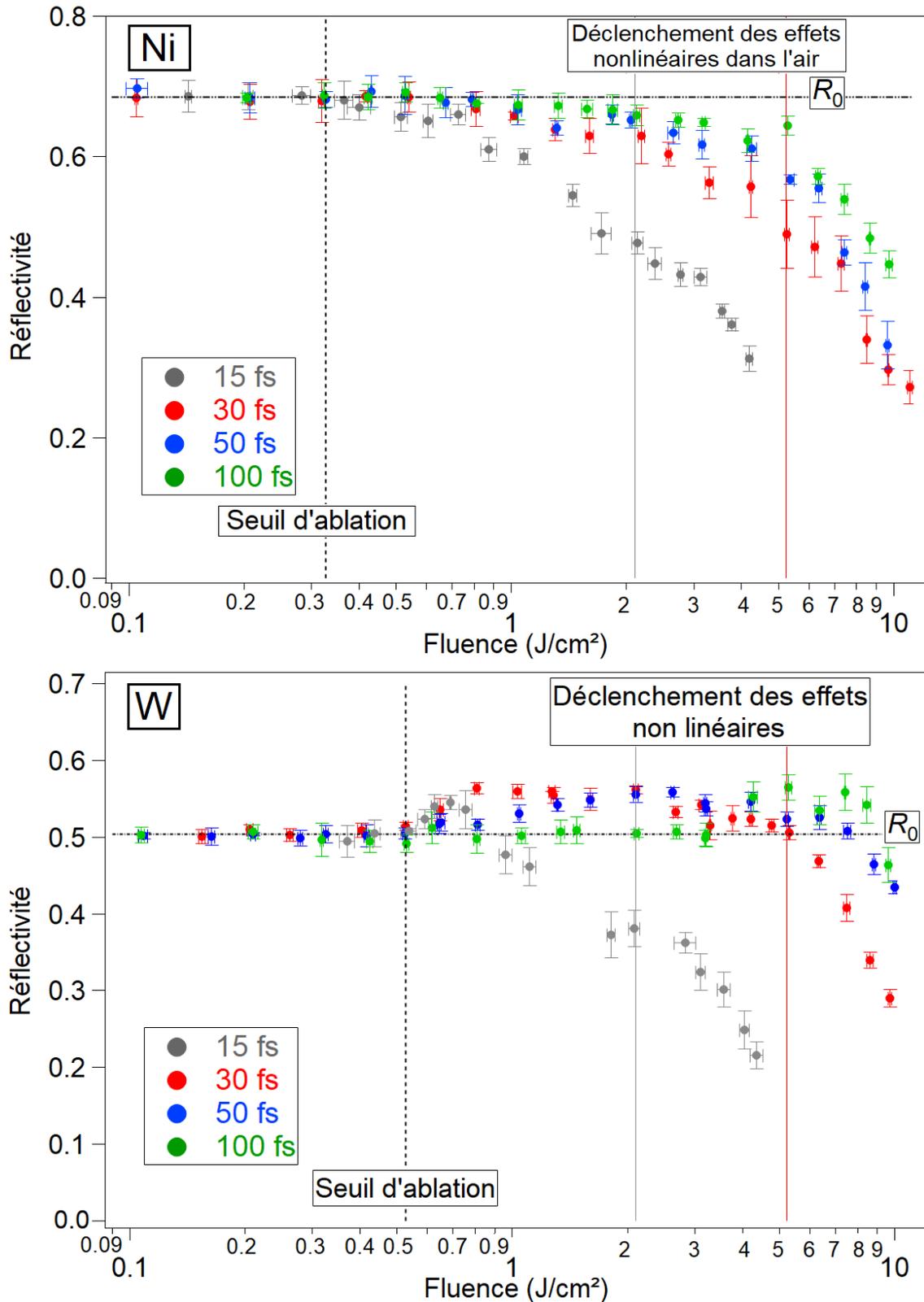


Figure 4: Evolution de la réflectivité en fonction de la fluence des échantillons de Ni et W, pour des durées d'impulsions allant de 15 à 100 fs. La ligne horizontale correspond à la réflectivité mesurée au repos. La ligne pointillée verticale correspond à la fluence seuil et les lignes verticales grises et rouges correspondent au déclenchement des effets non linéaires dans l'air mesuré sur les deux montages expérimentaux.

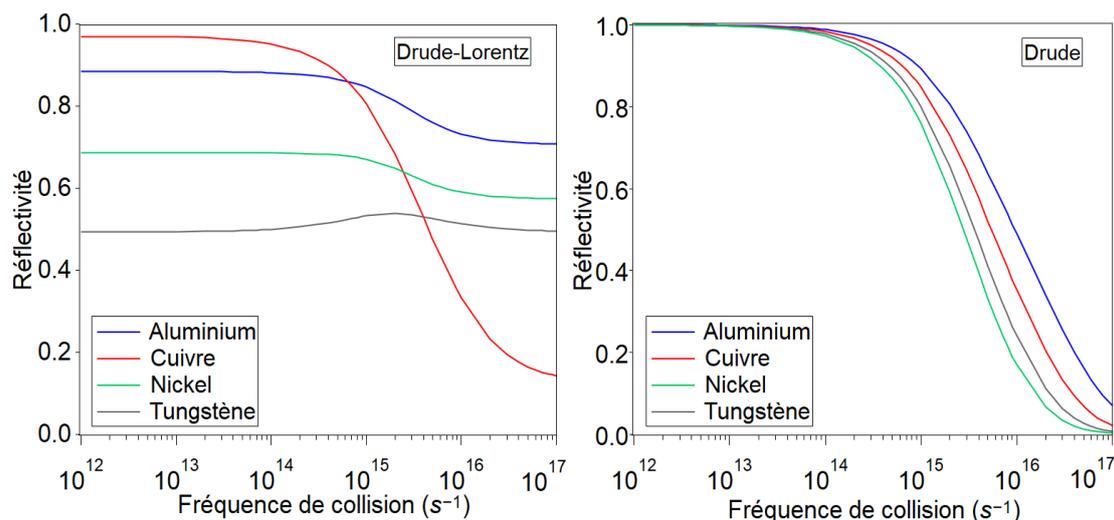


Figure 5 : Evolution de la réflectivité en fonction de la fréquence de collision électronique, calculée avec le modèle de Drude-Lorentz (Gauche) et de Drude (Droite).

Les coefficients du modèle de Drude Lorentz (tableau 1) ont été mesurés au repos [5]. La détermination de l'évolution de ces coefficients en fonction de T_e et T_i nécessiterait des modèles théoriques complexes. Cependant, comme nous le verrons dans la partie 3.5, pour des fluences proches du seuil d'ablation, pendant la durée de l'impulsion la quantité d'énergie transférée au réseau (et donc sa température) reste modérée. De plus, la température électronique reste inférieure à la température de Fermi (régime du solide froid). Dans cette gamme de fluence, les termes de Lorentz de l'équation 1, qui décrivent l'oscillation des électrons liés ne voit donc pas leurs caractéristiques d'oscillation fortement perturbées à l'échelle temporelle de l'impulsion. Pour analyser nos résultats expérimentaux nous ferons donc l'approximation de coefficients restant constants pour de faibles excitations (fluences inférieures et proches de la fluence seuil d'ablation).

Lors de nos mesures expérimentales, la valeur de réflectivité obtenue est intégrée temporellement et spatialement sur la durée et sur le profil spatial de l'impulsion. Nous avons donc accès à une valeur moyenne de réflectivité et non à une valeur instantanée. L'évolution temporelle de la réflectivité durant l'impulsion peut être décrite par le scénario suivant: le front de l'impulsion interagit avec un matériau au repos, dont la fréquence de collision est régie par la fréquence de collision électron-phonon et dont la réflectivité est égale à R_0 . L'absorption des photons entraîne une augmentation de la température électronique et donc de la fréquence de collision électron-électron (Eq. 3). Si la fréquence de collision électronique effective (somme de la fréquence de collision e-e et e-ph) est suffisamment importante (Fig. 5), la réflectivité du matériau va être modifiée, en diminuant dans le cas d'Al, Cu et Ni et en augmentant dans le cas de W (Fig. 5 modèle de Drude-Lorentz), ce qui est observé expérimentalement pour des fluences supérieures au seuil (cf. Fig. 3 et 4). A ces niveaux d'excitations relativement faibles, le modèle de Drude-Lorentz est nécessaire pour décrire l'évolution de la réflectivité, le modèle de Drude ne permettant pas d'expliquer l'évolution positive de la réflectivité dans le cas du Tungstène par exemple.

La fin de l'impulsion interagit avec un matériau ayant un coefficient de réflexion modifié, la valeur de la fraction d'énergie réfléchie va donc évoluer en fonction de la fluence incidente. L'absorption à un photon par Bremsstrahlung Inverse est proportionnelle à l'intensité de l'impulsion. A une fluence donnée, pour des durées d'impulsions plus courtes, l'intensité est plus élevée. L'absorption et le chauffage électronique seront donc plus importants pour des durées d'impulsions plus courtes, c'est pour cela qu'à une fluence donnée on mesure des modifications de réflectivité plus importantes aux courtes durées d'impulsion (cf. Fig. 3 et 4).

Pour des valeurs de fluence dépassant largement la fluence seuil d'ablation, l'influence de la structure électronique des métaux va diminuer et tendre vers le modèle de l'électron libre. L'évolution de la réflectivité peut alors être décrite par le modèle de Drude (Fig. 5, droite), faisant l'approximation d'un gaz d'électrons libres. Dans ce cas, la réflectivité diminue avec l'augmentation de la fréquence de collision pour l'ensemble des métaux, comme nous l'observons aux fluences les plus élevées dans l'ensemble de nos résultats expérimentaux (Fig. 3 et 4).

b) Energie absorbée au seuil d'ablation :

Pour des fluences égales à la fluence seuil d'ablation, on mesure une valeur de réflectivité égale à la réflectivité au repos, pour les quatre métaux, quelle que soit la durée d'impulsion. En connaissant la valeur de réflectivité à la fluence seuil, on peut calculer la valeur de densité d'énergie absorbée. Pour cela, on fait l'approximation d'une absorption dans un volume cylindrique défini par $V = \pi \omega_0^2 l_s$. Où ω_0 désigne le rayon du faisceau au plan focal, l_s désigne la profondeur de pénétration optique du faisceau, calculée avec la formule $l_s = \frac{c}{2\omega_1 k}$ où c est la vitesse de la lumière, ω_1 la fréquence laser et k la partie imaginaire de l'indice de réfraction. La partie imaginaire de l'indice de réfraction est estimée à partir du modèle de Drude-Lorentz et des valeurs de réflectivité mesurées au repos (voir tableau 1).

Au cours des premières dizaines de femtosecondes suivant l'excitation, lorsque la population électronique n'est pas encore à l'équilibre thermique, un mouvement balistique des électrons dans l'échantillon peut avoir lieu [12,37]. Ce transport balistique peut advenir lorsque le libre parcours moyen de l'électron est supérieur à la profondeur de pénétration optique du laser dans le matériau. Le libre parcours moyen Λ est la distance parcourue par l'électron entre deux collisions, calculée avec la formule: $\Lambda = \frac{V}{v_{\text{eff}}}$, où V est la vitesse de l'électron que l'on approximera par la vitesse de Fermi, et v_{eff} la fréquence de collision électronique au repos (donnée dans le tableau 2). Au cours de l'absorption la fréquence de collision augmente suite au chauffage de la population électronique, ce qui a un effet sur la valeur du libre parcours moyen : v_{eff} augmente proportionnellement à T_e^2 et V proportionnellement à $\sqrt{T_e}$. Λ évolue donc en fonction de $T_e^{-3/2}$ et aura donc tendance à diminuer suite à l'excitation de la population électronique.

Les valeurs de Λ calculées pour une excitation par un laser à 800 nm pour chaque métal sont données dans le tableau 3. Dans le cas de Al, Ni et W, le libre parcours moyen

est inférieur à la profondeur de pénétration optique l_s . Le volume d'absorption sera donc calculé en prenant l_s comme profondeur. Dans le cas du cuivre, le libre parcours moyen Λ est supérieur à l_s , Λ sera donc utilisé pour calculer le volume d'absorption.

Les valeurs d'énergie absorbée au seuil et les densités d'énergie absorbées déduites sont reportées dans le tableau 3. Les valeurs d'énergie absorbées inscrites dans le tableau 3 sont données pour des durées d'impulsions de 30 à 100 fs. Pour les expériences à 15 fs la valeur d'énergie absorbée est différente car le rayon du faisceau au plan focal est différent (taille du faisceau et focalisation différente). La valeur de densité d'énergie absorbée est cependant identique quel que soit le montage expérimental utilisé et donc quelle que soit la durée d'impulsion.

Métal	Λ (nm)	l_s (nm)	Energie absorbée (μJ)	Densité d'énergie absorbée ($\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	Enthalpie de fusion ($\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	Enthalpie d'évaporation ($\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$)
Aluminium	5,2	7,3	0,059	21,5	1,07	29,4
Cuivre	28,7	12,9	0,049	4,5	1,84	42,2
Nickel	14,3	14,6	0,195	35,1	2,65	56,2
Tungstène	9,42	22,7	0,499	57,9	3,74	87,0

Tableau 3: Calcul de la densité d'énergie absorbée à la fluence seuil pour les quatre métaux.

Λ correspond au libre parcours moyen, et l_s correspond à la profondeur de pénétration optique (voir tableau 1, chapitre 1).

Pour l'ensemble des métaux, à la fluence seuil, on calcule une densité d'énergie absorbée supérieure à l'enthalpie de fusion. En revanche, la densité d'énergie absorbée est inférieure à l'enthalpie d'évaporation. Un scénario d'ablation causé par une transition de phase à l'équilibre thermodynamique (Vaporisation) est donc ici exclu. Lors d'interaction avec des impulsions subpicosecondes, le matériau subit de fortes et rapides variations de pression et température, facilitant la création d'états métastables. [13 :15]. Le mécanisme communément utilisé pour décrire l'ablation lors d'interaction avec des impulsions ultracourtes est l'explosion de phase. Un liquide métastable est rapidement créé par surchauffage (impulsions ultracourtes). Lorsque la température du réseau est proche de la température critique ($\sim 0.9 T_c$ [13,16]), une nucléation homogène rapide de la couche de liquide surchauffé a alors lieu et cette région relaxe son énergie de manière brutale en émettant des particules (agrégats, gouttelettes) sous forme liquide et gazeuse. Par ailleurs, la densité d'énergie absorbée au seuil est supérieure à l'enthalpie de fusion, et des mécanismes d'ablation photomécanique (spallation⁴) peuvent aussi avoir lieu. Les contraintes créées par l'impulsion laser peuvent alors

⁴ Spallation : Lors de l'absorption d'une impulsion dans un volume constant (temps de couplage < temps de relaxation) des contraintes mécaniques sont créées. Ces contraintes peuvent provoquer la rupture mécanique du matériau ou la pulvérisation d'une couche fondue. Le critère seuil concernant l'ablation photomécanique n'est pas lié à la température atteinte par le réseau mais à l'intensité des contraintes qui doivent dépasser la résistance à la traction (« tensile strength ») du matériau [17].

pulvériser la couche de matériau fondue [17,18]. Les données expérimentales ne permettent pas ici de déterminer l'importance de l'un ou l'autre des deux phénomènes.

Dans la suite de ce chapitre nous allons utiliser les outils théoriques présentés dans la partie 3.2 (modèle à deux températures et Drude-Lorentz), pour estimer les variations de températures électroniques et du réseau et pouvoir calculer l'évolution temporelle de la réflectivité durant l'impulsion. Cela permettra de déterminer le scénario le plus probable (explosion de phase, spallation) se produisant lors de nos expériences d'ablation de métaux en régime ultracourt.

3.5 Caractéristiques de l'absorption au niveau du seuil d'ablation

Au cours ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux caractéristiques (T_e , T_i et R) de l'interaction lorsque les échantillons sont irradiés par des impulsions de valeurs énergétiques \sim égales aux fluences seuil d'ablation. Pour cela nous allons utiliser un des résultats expérimentaux communs aux quatre métaux étudiés : A la fluence seuil la réflectivité mesurée (intégrée durant l'impulsion) est égale à la réflectivité de l'échantillon au repos pour les durées d'impulsions allant de 15 à 100 fs.

A l'aide du modèle à deux températures, nous allons calculer l'évolution de la température électronique (T_e) et de celle du réseau (T_i) pour une fluence incidente égale à la fluence seuil. Nous faisons l'hypothèse que les paramètres optiques du matériau n'évoluent pas durant l'impulsion (réflectivité restant égale à la réflectivité au repos). Les valeurs de T_e et T_i obtenues nous permettront ainsi de mieux comprendre les mécanismes d'ablation, et de calculer dans un second temps l'évolution de la fréquence de collision électronique pendant et après l'impulsion. Nous aurons finalement accès, grâce au modèle de Drude-Lorentz, à l'évolution de la réflectivité suite à l'absorption d'une impulsion de fluence égale à la fluence seuil d'ablation.

3.5.1. Aluminium et Tungstène

A. Caractéristiques électroniques

Les densités d'états électroniques (DOS) calculées par Lin et al [1] pour l'Aluminium et le Tungstène sont tracées sur la figure 6.

L'Aluminium est un métal simple (ou pauvre) ayant pour configuration électronique $[\text{Ne}]3s^23p^1$ [19]. Contrairement aux métaux de transition, l'Aluminium ne possède pas d'états électroniques densément peuplés liés à la bande d. L'évolution de sa DOS en fonction de l'énergie des électrons (Fig. 6) est proche du modèle de l'électron-libre, évoluant en \sqrt{E} (E étant l'énergie d'un électron). Pour ce métal les transitions inter-bandes sont limitées et les collisions intra-bandes dominantes.

Le temps de thermalisation de la population électronique a été estimé à ~ 2 fs pour une impulsion de 10 fs à 800nm et une fluence absorbée $F=0,7$ mJ/cm² [7]. Cette fluence absorbée est très inférieure à celle absorbée au seuil dans notre expérience ($F_{\text{abs}} \sim 29$ mJ/cm²), mais le temps de thermalisation diminue lorsque la fluence absorbée augmente [7]. A la fluence seuil, il sera donc inférieur à 2 fs et pourra être considéré comme instantané.

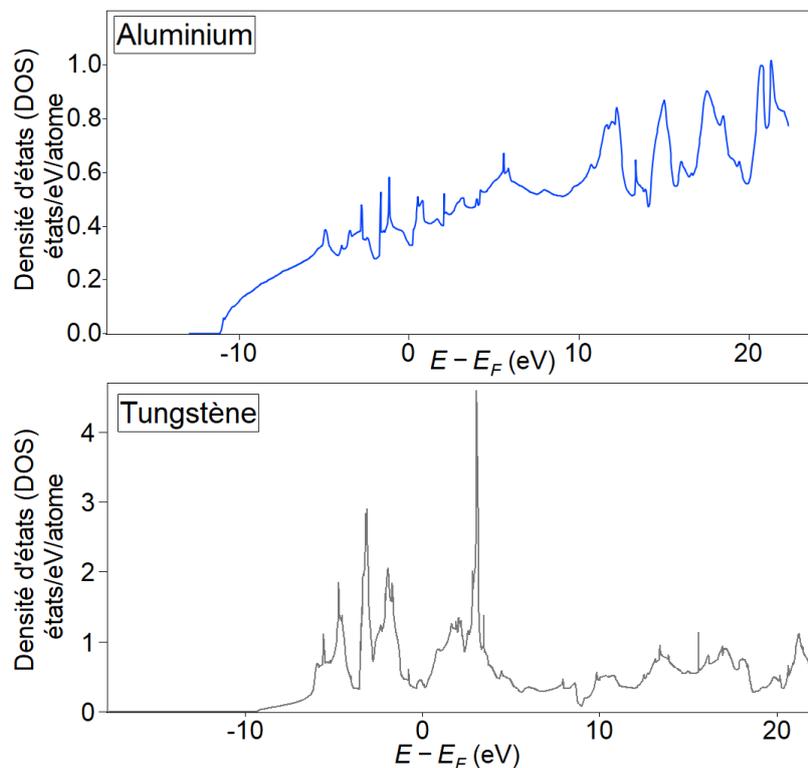


Figure 6: Densité d'états électroniques (DOS) de l'Aluminium (haut) et du Tungstène (bas) [1].

La densité d'états électronique du Tungstène ($[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^4$) est plus complexe. Il possède, en effet, un grand nombre d'états associés à la bande d (partiellement remplie) pour des niveaux d'énergie allant de -6 à $+4$ $E - E_F$ (eV) autour du niveau de Fermi. Suite à l'excitation de la population électronique par une impulsion laser ultracourte suffisamment intense, une modification de la densité d'états a lieu. En général, dans les différents métaux de transition, cette redistribution influence fortement les propriétés optiques du métal (réflectivité). Dans le cas du Tungstène, au niveau de Fermi, la bande d n'est que partiellement remplie et les niveaux accessibles densément peuplés (de part et d'autre du niveau de Fermi) sont séparés par une énergie, que l'on peut comparer à un « pseudo-gap » allant de $E - E_F \sim -1,20$ eV à $E - E_F \sim 0,75$ eV [2,3].

L'absorption des photons peut avoir lieu de deux manières :

1) Par les électrons peuplant les états éloignés du niveau Fermi ($E - E_F < -1,20$). Ces transitions sont peu efficaces car les électrons sont excités vers des niveaux d'énergies inférieures à 0,75 eV où peu d'états sont disponibles. Pour dépasser le pseudo gap et

atteindre les niveaux vacants où la densité d'états est importante, ces électrons doivent absorber au moins deux photons.

2) Par les électrons proches du niveau de Fermi ($E-E_F > -1,20$). Ces transitions sont plus efficaces car les électrons peuvent être promus vers des niveaux vacants disponibles en nombre, au-delà du pseudo band-gap. La densité d'états dans cette gamme d'énergie ($-1,20 \text{ eV} < E-E_F < 0 \text{ eV}$) est cependant faible ($< 0,4 \text{ états/eV/atome}$), ces transitions seront donc limitées.

A la fluence seuil, le Tungstène absorbe une énergie de $0,499 \mu\text{J}$, ce qui correspond à l'absorption de $\sim 2 \cdot 10^{12}$ photons à 800 nm . Si l'on considère que l'absorption a lieu dans un volume cylindrique de profondeur $l_s = 22,7 \text{ nm}$ et de rayon $\omega_0 = 11 \mu\text{m}$ cela correspond à une densité de photons de $2,2 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. La densité d'électrons libres au repos (disponibles pour le couplage des photons) est de $1,26 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Lors de l'interaction avec une impulsion de fluence égale au seuil d'ablation, les électrons absorbent donc en moyenne $1,7$ photons, ce qui est insuffisant pour supprimer la pseudo bande interdite en peuplant efficacement le bloc d'états disponibles aux énergies supérieures.

Pour ces deux métaux nous faisons donc l'hypothèse d'une distribution électronique faiblement perturbée pour une impulsion de fluence égale à la fluence seuil d'ablation. Cette hypothèse nous permet d'utiliser le modèle à deux températures en faisant l'approximation d'une population électronique instantanément thermalisée, de température T_e bien définie. De plus, dans le modèle de Drude-Lorentz nous utiliserons les coefficients donnés par Rakic (tableau 1 [1]) pour un métal au repos, en faisant seulement évoluer la fréquence de collision électronique.

B. Simulation de l'évolution de la réflectivité de l'Aluminium

Au cours de cette analyse, nous nous intéressons dans un premier temps à la température atteinte par la population électronique (T_e) et par le réseau (T_i) après irradiation d'un échantillon d'Aluminium par une impulsion de fluence égale à la fluence d'ablation mesurée au chapitre 2 ($F_{TH} = 0,23 \text{ J/cm}^2$). Nous utilisons pour cela le modèle à deux températures (Eq. 4). Lors de ce calcul, le paramètre de couplage électron phonon g et la capacité électronique C_e sont dépendants de la température électronique et nous utiliserons les valeurs calculées par Lin [1] (Fig. 1). La conductivité thermique électronique évolue en fonction de la fréquence de collision : $\kappa_e = \frac{v_F^2 C_e}{3v_{eff}}$, où v_{eff} est la fréquence de collision électronique effective évoluant en fonction de T_e et T_i selon les équations 2 et 3. La réflectivité utilisée est fixe et égale à la valeur mesurée au repos pour l'Aluminium ($R_0 = 0,862$). Les résultats de ce calcul pour des durées d'impulsion allant de 15 à 100 fs sont présentés sur la figure 7.

On calcule durant l'impulsion une forte hausse de la température électronique. La valeur maximale atteinte est plus importante pour les durées d'impulsions les plus courtes, et donc pour les intensités les plus élevées, avec une température atteignant

~ 26000 K (2,24 eV) pour une impulsion de 15 fs et ~ 20000 K (1,72 eV) pour une impulsion de 100 fs.

La température atteinte par le réseau est la même pour les différentes durées d'impulsion. La réflectivité étant constante, l'énergie absorbée ($E_{\text{abs}}=1-E_{\text{réfléchié}}$) est la même. En ayant fixé R constant dans le TTM, mais en faisant varier C_e , g , et v_{eff} en fonction de la température électronique on en déduit que la variation des durées d'impulsion a certes une influence sur la dynamique du transfert d'énergie et sur la température maximale atteinte par les électrons, mais pas sur la quantité totale absorbée et donc sur la température maximale atteinte par le réseau. Malgré des valeurs maximales de T_e différentes, les différences de transport (conductivité) intégrées durant l'impulsion sont négligeables, ce qui explique que la température maximale atteinte par le réseau soit la même pour les quatre durées d'impulsion.

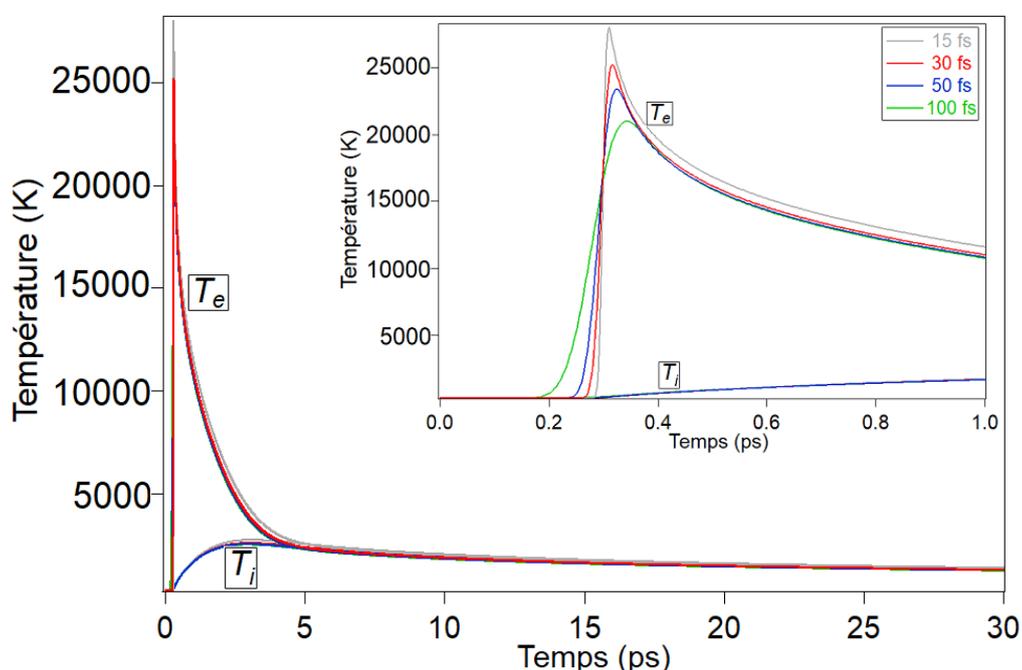


Figure 7: Evolution des températures électronique (T_e) et du réseau (T_i) pour une fluence égale à la fluence seuil d'ablation ($F_{\text{TH}}=0,23$ J/cm²) et des durées d'impulsion allant de 15 à 100 fs pour un échantillon d'Aluminium. Les impulsions sont centrées à 0,3 ps. Le cadre inséré correspond à l'évolution durant la première picoseconde.

La valeur maximale de T_i est de ~ 2800 K, ce qui est supérieur à la température de fusion (933 K [21]) et proche de la température d'ébullition (2792 K [21]). La température critique de l'Aluminium a été estimée entre 5100 K et 8800 K selon les publications [22]. La température obtenue en utilisant le modèle TTM est donc inférieure à ces valeurs. Un mécanisme d'ablation par explosion de phase est exclu à ces températures [13,16]. La fluence seuil mesurée expérimentalement ($F_{\text{TH}}=0,23$ J/cm²) correspondrait donc à un mécanisme d'ablation photomécanique par spallation, apparaissant généralement pour des fluences incidentes plus faibles que l'explosion de phase [18].

Pour compléter l'analyse, l'évolution de la réflectivité a été calculée à l'aide du modèle de Drude-Lorentz et des valeurs de T_e et T_i obtenues avec le modèle à deux températures. Pour cela, nous avons calculé l'évolution de la fréquence de collision électronique au cours du temps, en utilisant les valeurs de T_e et T_i dans les formules de collision électron-phonon (Eq. 2) et électron-électron (Eq. 3.b). Les valeurs de fréquence de collision électronique effectives (somme des fréquences de collision électron-électron et électron-phonon) sont ensuite utilisées dans le modèle de Drude-Lorentz pour avoir accès à l'évolution de la réflectivité au cours du temps lors de l'absorption d'une impulsion de $0,22 \text{ J/cm}^2$. L'évolution de la réflectivité calculée pour les quatre durées d'impulsion est tracée sur la figure 8.

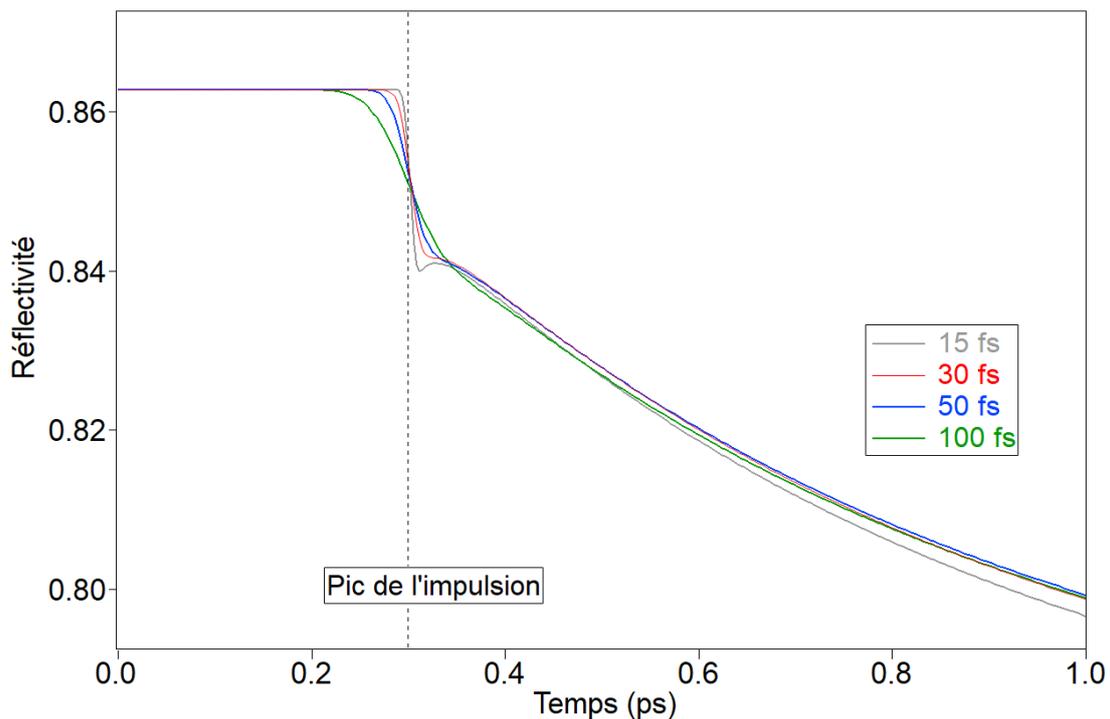


Figure 8: Evolution de la réflectivité d'un échantillon d'Aluminium, irradié avec une impulsion de fluence égale à la fluence seuil. Calcul réalisé avec le modèle de Drude-Lorentz, à partir des valeurs de T_e et T_i obtenues avec le TTM.

On observe, sur la figure 8, une première baisse de réflectivité pour des temps proches du pic de l'impulsion. Cette variation correspond à l'augmentation rapide de la fréquence de collision suite au chauffage de la population électronique pendant l'impulsion laser. La température électronique est maximale pour l'impulsion de 15 fs (Fig. 7), la réflectivité est donc minimale pour cette même durée d'impulsion. Puis, sur une échelle de temps plus longue, à partir de $\sim 0,4$ ps sur la Fig. 8, on observe une seconde baisse de réflectivité avec une pente différente. Cette variation est causée par deux phénomènes différents. Pour des temps supérieurs à 0,3 ps, la température électronique commence à diminuer (Fig. 7), ce qui entraîne une baisse de la fréquence de collision électron-électron. Dans le même temps, la température du réseau augmente, entraînant une augmentation de la fréquence de collision électron-phonon compensant

la baisse de température électronique. La fréquence de collision effective atteint donc un plateau autour de 0,3 ps (et diminue pour les impulsions de 15 fs) avant de ré-augmenter suite au transfert d'énergie vers le réseau et à l'élévation de T_i à partir de 0,4 ps (Fig. 8).

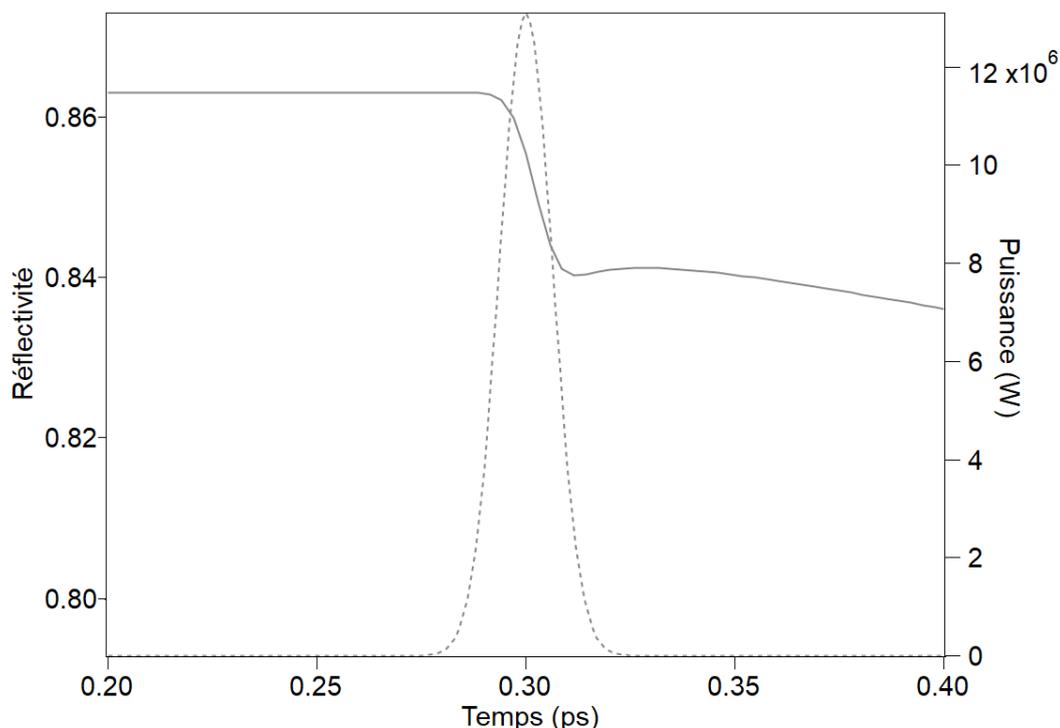


Figure 9 : Evolution de la réflectivité d'un échantillon d'Aluminium, irradié avec une impulsion de 15 fs et une fluence égale à la fluence seuil. La ligne pointillée représente le profil de puissance de l'impulsion laser.

Lors de notre expérience de mesure de réflectivité, la valeur de réflectivité obtenue correspond à l'intégrale de la réflectivité pendant la durée de l'impulsion. Pour comparer notre simulation aux résultats expérimentaux nous devons donc calculer les intégrales de la réflectivité en fonction du temps. Pour cela, il faut multiplier l'évolution temporelle de la puissance par l'évolution temporelle de la réflectivité (Fig. 9). On obtient ainsi l'évolution de la puissance réfléchie. L'intégrale de la puissance est égale à la valeur d'énergie réfléchie, on obtient donc la valeur de $R (=E_{\text{réfléchié}}/E_{\text{incidente}})$ intégrée. Ce calcul a été réalisé pour les 4 durées d'impulsions, on obtient pour chaque cas une valeur de réflectivité intégrée $R \sim 0,85$ (tableau 4). La mesure de cette variation de $\sim 1\%$ n'est pas accessible avec notre résolution de détection (en amplitude). Le résultat du calcul est donc en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Durée d'impulsion	15 fs	30 fs	50 fs	100 fs
Réflectivité intégrée pendant l'impulsion	0,853	0,851	0,851	0,852

Tableau 4: Calcul de la réflectivité intégrée durant l'impulsion, par un échantillon d'Aluminium irradié à une fluence égale à la fluence seuil. La valeur mesurée au repos est de $R=0,862$.

De plus, le calcul a été réalisé en prenant en compte l'intensité au centre du faisceau, nous donnant une valeur maximale de réflectivité. La prise en compte du profil spatial Gaussien du faisceau engendrerait une variation de réflectivité encore moins importante.

Pour l'Aluminium, avec une densité d'états proche du modèle de l'électron libre, le modèle à deux températures et le modèle de Drude-Lorentz permettent de bien reproduire les résultats expérimentaux de mesure de réflectivité à la fluence seuil.

C. Simulation de l'évolution de la réflectivité du Tungstène :

De la même manière que pour l'Aluminium, nous utilisons le modèle à deux températures pour calculer l'évolution des températures électronique (T_e) et du réseau (T_i). Ces températures ont été calculées en utilisant une valeur constante de réflectivité égale à la réflectivité au repos ($R_0=0,505$) et une fluence incidente égale à la fluence seuil d'ablation ($F_{TH}=0,53 \text{ J/cm}^2$). Le résultat de ce calcul est tracé sur la figure 10 pour les quatre durées d'impulsions.

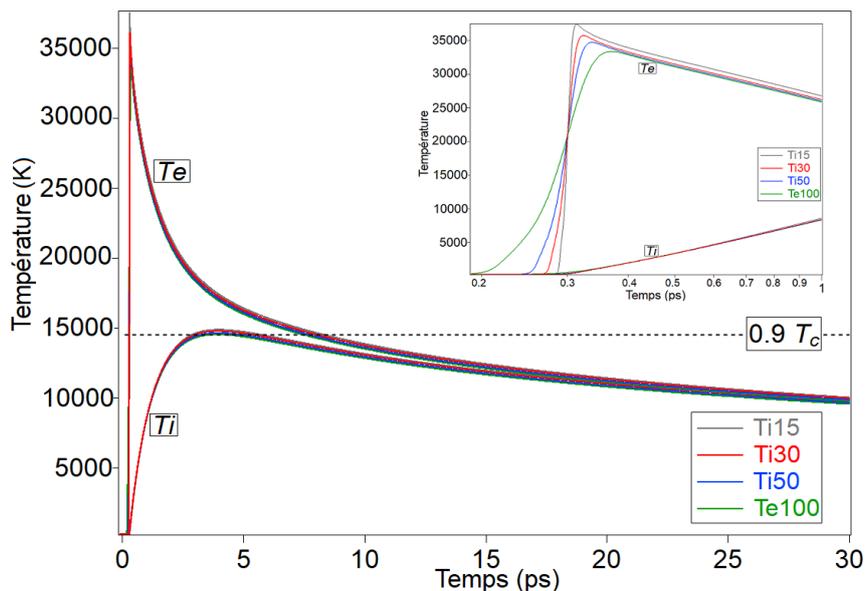


Figure 10 : Echantillon de Tungstène, évolution de T_e et T_i pour une fluence égale à $F_{TH}=0,53 \text{ J/cm}^2$ et des durées d'impulsion allant de 15 à 100 fs. Les impulsions sont centrées à 0,3 ps. Le cadre inséré correspond à l'évolution durant la première picoseconde.

La température atteinte par le réseau, quelle que soit la durée d'impulsion est de $\sim 14900 \text{ K}$. Cette température est supérieure à la température de fusion (3695 K) et d'évaporation (5828 K). La température critique du Tungstène est de $16000 (+/-1000) \text{ K}$ [23], le critère de température pour l'ablation par explosion de phase ($T_i \sim 0,9 T_c$ [13,16]) est donc atteint. La fluence seuil d'ablation mesurée pour le tungstène peut donc correspondre à un mécanisme d'ablation par explosion de phase mais des mécanismes d'ablation par spallation ne sont pas à exclure. Notre modèle (TTM) portant

seulement sur des valeurs de température ne permet pas de distinguer l'importance relative des potentiels mécanismes. Des simulations plus complexes (dynamique moléculaire [18]) seraient alors nécessaires.

On utilise ensuite les valeurs de température T_e et T_i pour calculer l'évolution de la fréquence de collision, puis de la réflectivité à l'aide du modèle de Drude-Lorentz. L'évolution de la réflectivité d'un échantillon de Tungstène irradié par une impulsion de fluence égale à la fluence seuil est tracée sur la figure 11 pour les quatre durées d'impulsion.

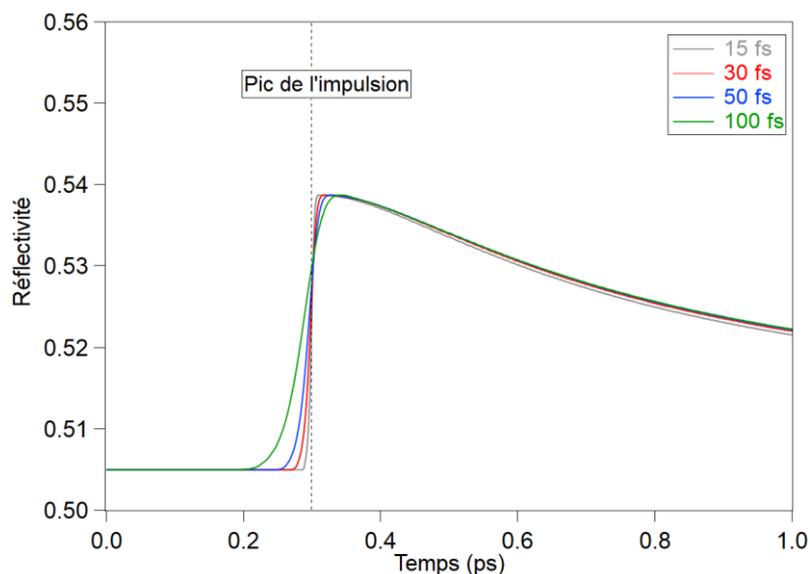


Figure 11: Evolution de la réflectivité d'un échantillon de Tungstène, irradié avec une impulsion de fluence égale à la fluence seuil. Calcul réalisé avec le modèle de Drude-Lorentz, à partir des valeurs de T_e et T_i obtenues avec le TTM.

Avec le modèle de Drude-Lorentz et les coefficients déterminés par Rakic, on calcule durant l'impulsion une augmentation de la réflectivité qui passe de sa valeur au repos, à une valeur maximale proche de 0,54. Ensuite, pour des temps supérieurs à 0,4 ps (Fig. 11) la fréquence de collision continue d'augmenter suite à l'augmentation de la température du réseau (malgré la diminution de T_e) et on mesure une diminution de la réflectivité. Pour comparer la simulation à nos résultats expérimentaux nous avons calculé l'intégrale de la réflectivité durant l'impulsion. On obtient pour les quatre durées une valeur de réflectivité intégrée égale à $R \sim 0,52$, soit une augmentation inférieure aux incertitudes de mesure (Fig. 5).

Contrairement aux autres métaux étudiés, lorsque la fréquence de collision électronique du Tungstène augmente, la réflectivité de l'échantillon augmente aussi [3,11]. Les modifications subies par la DOS suite à une excitation sont détaillées dans ce paragraphe. La figure 12 présente un schéma résumant les différentes étapes et transitions électroniques possibles. Initialement, lorsque l'échantillon est au repos, la densité d'états au niveau de Fermi est relativement faible (Fig. 6) et pour des fluences inférieures au seuil d'ablation la population électronique n'absorbe pas assez d'énergie

pour supprimer le pseudo band-gap. Les transitions électroniques se font de deux manières. Depuis les états situés dans la gamme d'énergie : $-1,20 < E - E_F < 0$, vers le bloc d'états disponibles situés au-delà de $E - E_F = 0,75$, symbolisé par une flèche verte (figure 12 (2)). Cette transition est facilitée par le nombre importants d'états disponibles aux énergies supérieures à $E - E_F = 0,75$ eV. L'autre transition type se fait depuis le bloc situé à $E - E_F < -1,2$, elle est symbolisée par une flèche orange (figure 12 (2)) car le réservoir d'états initiaux de départ est grand mais la densité d'états finaux disponibles est faible et le processus de transition est donc peu efficace. Dans ces conditions de faible excitation, la population électronique n'absorbe pas assez d'énergie pour supprimer le pseudo band-gap et la réflectivité du matériau reste inchangée, comme nous l'avons mesuré expérimentalement.

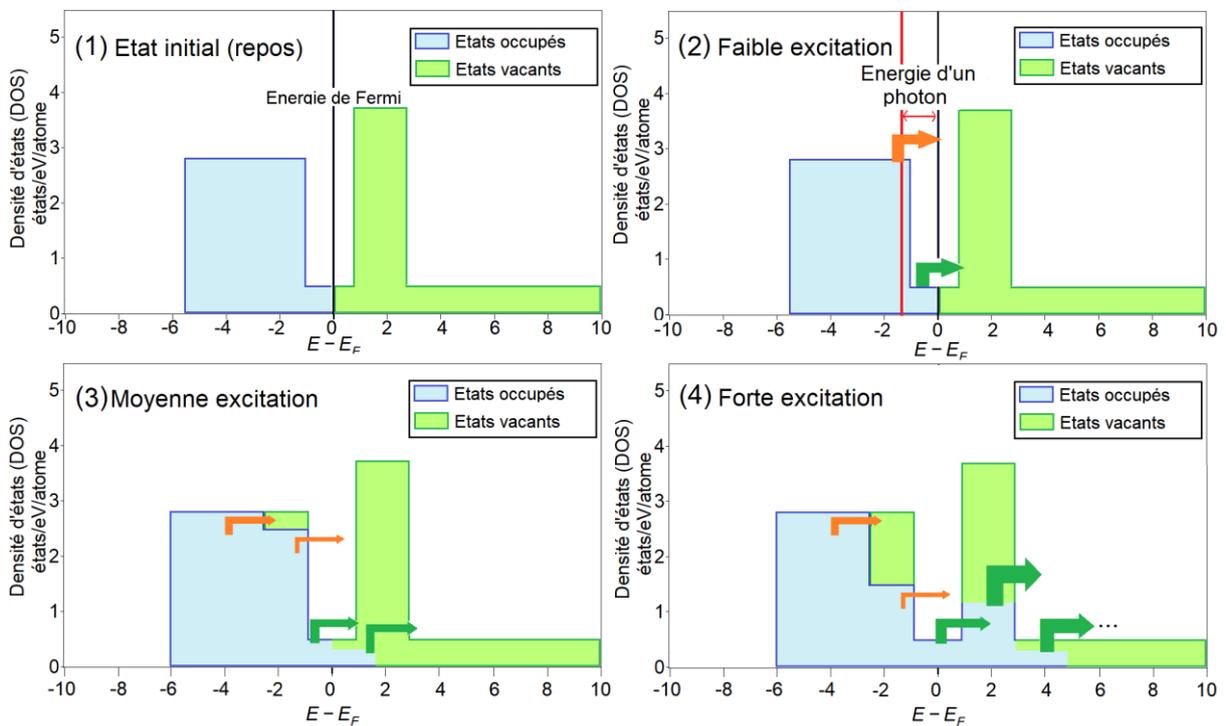


Figure 12: Représentation schématique de l'évolution de la DOS du Tungstène à différents niveaux d'excitation. La couleur et l'épaisseur de la flèche renvoient conceptuellement à la probabilité de la transition et à son efficacité (vert transition « efficace », orange transition moins « efficace »).

Lorsque l'excitation augmente ($F > F_{TH}$), le couplage des photons se retrouve dans une situation plus défavorable qu'au repos. En effet, l'excitation des électrons situés sous le pseudo band-gap est limitée par le peu d'états d'arrivée disponibles (fine flèche oranges figure 12 (3)). Dans le même temps, la transition depuis les états situés aux énergies $-1,20 < E - E_F < 0$ devient moins probable à cause du remplissage progressif des états disponibles au-delà de $E - E_F = 0,75$ eV (fine flèche verte figure 12 (3)). Dans ce cas, le couplage des photons est limité, ce qui entraîne une augmentation de la réflectivité. Cette situation persiste tant que le bloc à forte densité d'états situés au-dessus du

pseudo band-gap n'est pas suffisamment rempli pour procurer une possibilité de couplage efficace et en nombre (nombreux états disponibles au départ et à l'arrivée).

Ainsi, pour des excitations suffisamment élevées, le remplissage du bloc d'états au-delà du niveau de Fermi est efficace. Le chauffage laser peut alors être réalisé de manière importante sur ces états (flèches vertes épaisses, figure 12 (4)) vers les états d'énergie supérieure dont la densité croît avec l'énergie des électrons. La densité d'états électroniques devient alors particulièrement favorable au couplage laser (grande proportion d'états accessibles pour absorber les photons (centrés à 800 nm)) et l'absorption devient importante (réduction de la réflectivité). Pour de fortes excitations une population d'électrons délocalisés est créée rapidement pendant l'impulsion, le modèle de Drude peut alors s'appliquer pour décrire l'interaction.

L'interaction entre un échantillon de Tungstène et une impulsion à la fluence seuil peut donc aussi être décrite à l'aide du modèle à deux températures et du modèle de Drude-Lorentz. Malgré des caractéristiques électroniques plus complexes que l'Aluminium, la faible densité d'états au niveau de Fermi, et l'existence d'un pseudo band-gap entre le niveau de Fermi et les niveaux densément peuplés, font que les collisions inter-bandes jouent un rôle modéré pour des excitations de l'ordre de la fluence seuil. Les modèles utilisés (TTM et Drude-Lorentz) permettent de retrouver les résultats expérimentaux.

3.5.2. Cuivre et Nickel

A. Simulation de l'évolution de la réflectivité

En utilisant le modèle à deux températures, l'évolution des températures électronique et du réseau a été calculée après l'absorption d'une impulsion à la fluence seuil, pour les échantillons de Cuivre et de Nickel. Les coefficients de réflexion sont fixes et respectivement égaux à $R_0=0,97$ et $R_0=0,686$. Les fluences seuil d'ablation utilisées sont égales à $F_{TH}=0,65 \text{ J/cm}^2$ pour le Cuivre et $F_{TH}=0,33 \text{ J/cm}^2$ pour le Nickel. Les courbes de température et de réflectivité sont tracées sur les figures 13 et 14.

Pour les deux matériaux, la température maximale atteinte par le réseau est similaire pour toutes les durées d'impulsion. T_i est égale à $\sim 4700 \text{ K}$ dans le cas du Cuivre et $\sim 4500 \text{ K}$ pour le Nickel. Ces valeurs de température sont inférieures à 90 % des températures critiques (T_c) de ces deux métaux. En effet, la température critique du Cuivre est de 5421 K [24] et pour le Nickel, suivant les publications, elle varie entre 6000 K [25] et 9000 K [26]. D'après le résultat du modèle à deux températures le critère d'ablation par explosion de phase, lorsque $T_i \sim 0,9 T_c$ n'est pas atteint. Il est cependant possible que l'ablation soit causée par des mécanismes de spallation.

Pour compléter cette analyse nous calculons maintenant l'évolution de la réflectivité à l'aide du modèle de Drude-Lorentz et des températures T_e et T_i obtenues avec le TTM. L'évolution de la réflectivité après l'absorption d'une impulsion de fluence égale à la fluence seuil est tracée pour les différentes durées d'impulsion sur les figures 13 et 14.

On calcule une diminution de la réflectivité allant jusqu'à $R \sim 0,80$ dans le cas du Cuivre et $R \sim 0,61$ dans le cas du Nickel.

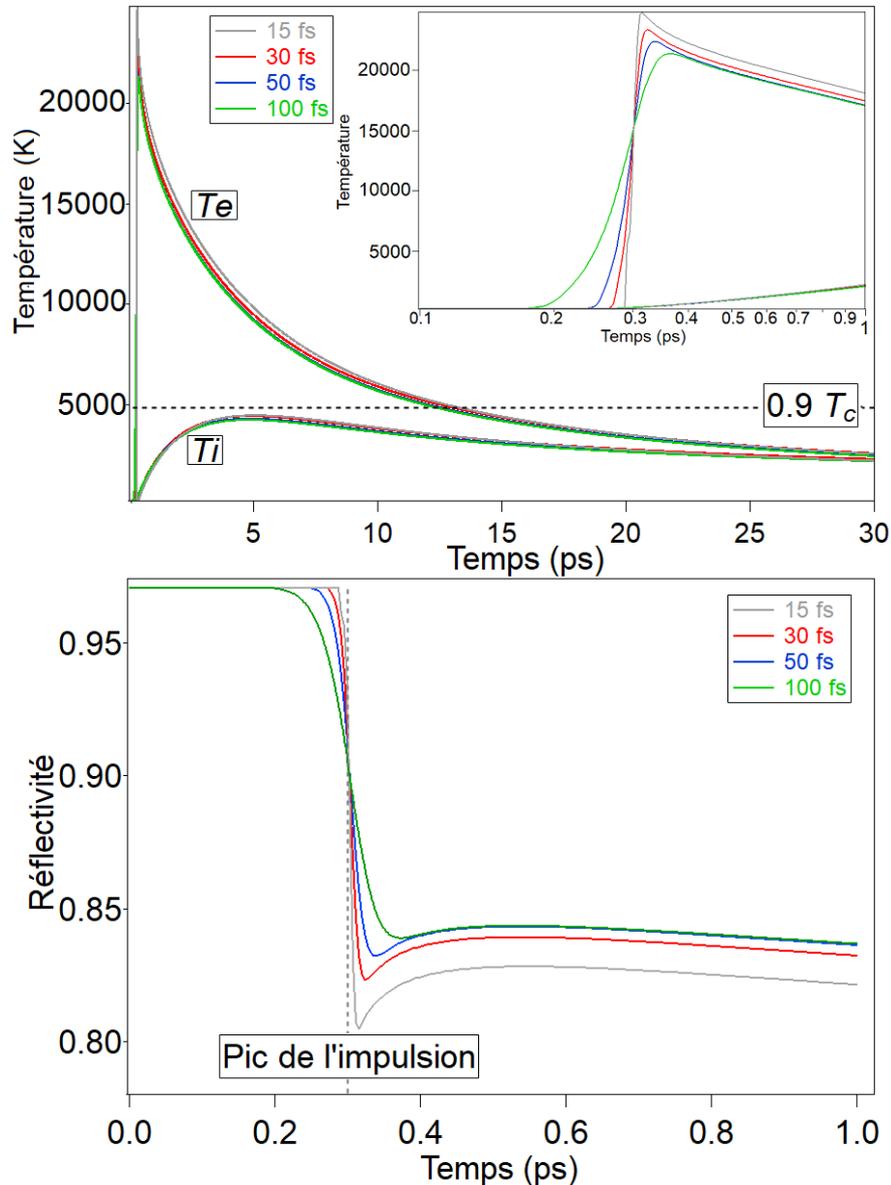


Figure 13 : Echantillon de Cuivre, (Haut) évolution des températures électronique (T_e) et du réseau (T_i) pour une fluence égale à la fluence seuil d'ablation ($F_{TH}=0,65 \text{ J/cm}^2$) et pour des durées d'impulsion allant de 15 à 100 fs. Les impulsions sont centrées à 0,3 ps. Le cadre inséré correspond à l'évolution durant la première picoseconde.

(Bas) Evolution de la réflectivité calculée avec le modèle de Drude-Lorentz.

En connaissant l'évolution de la réflectivité et l'évolution du profil de puissance en fonction du temps, on calcule la puissance réfléchiée puis l'énergie réfléchiée en intégrant la puissance au cours du temps. La valeur de réflectivité intégrée durant l'impulsion est égale à $R \sim 0,90$ pour le Cuivre et $R \sim 0,64$ pour le Nickel soit une diminution de $\sim 6,5\%$, ce qui est supérieur aux incertitudes de mesures ($\sim 3\%$ Fig. 3 & 4) et devrait donc être mesurée par notre système expérimental de mesure de réflectivité.

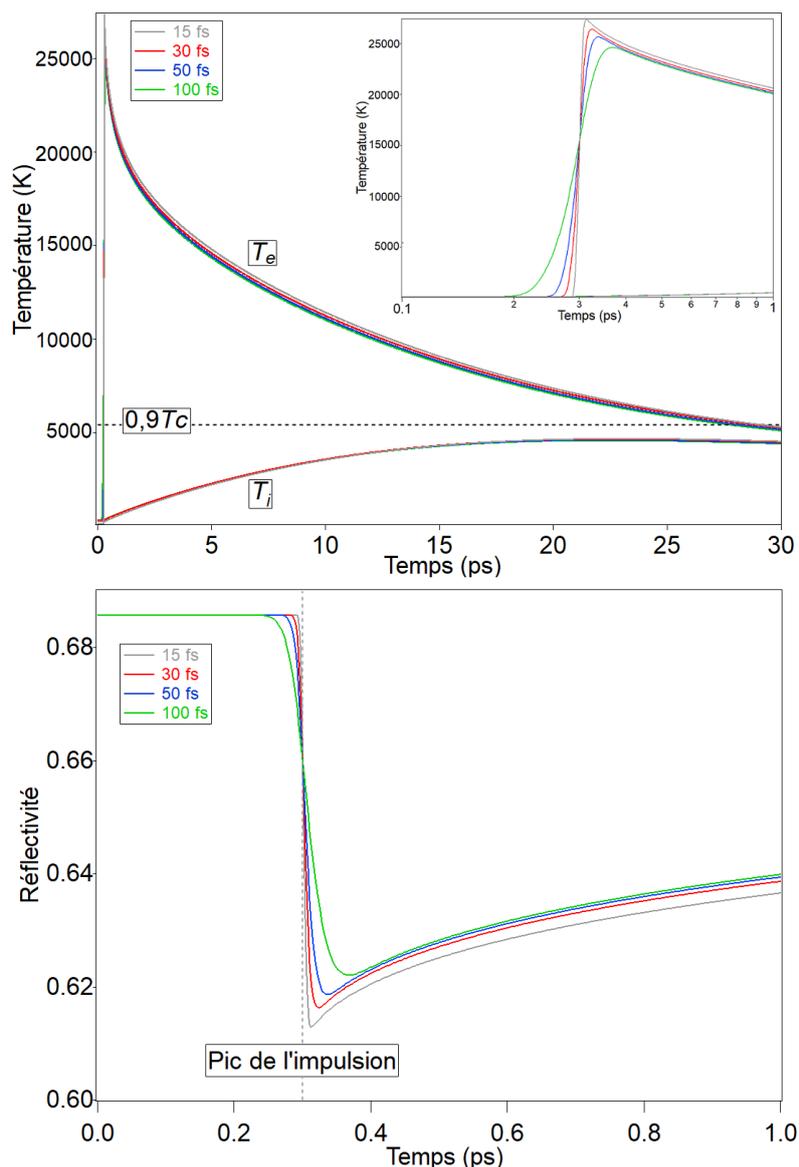


Figure 14 : Echantillon de Nickel, (HAUT) évolution des températures électronique (T_e) et du réseau (T_i) pour une fluence égale à la fluence seuil d'ablation ($F_{TH}=0,33 \text{ J/cm}^2$) et des durées d'impulsion allant de 15 à 100 fs. Les impulsions sont centrées à 0,3 ps. Le cadre inséré correspond à l'évolution durant la première picoseconde (BAS) Evolution de la réflectivité calculée avec le modèle de Drude-Lorentz.

Les calculs utilisant le modèle à deux températures et le modèle de Drude-Lorentz, sont donc en désaccord avec les mesures expérimentales à la fois sur la valeur de réflectivité intégrée à la fluence seuil, et sur un critère d'ablation basé sur la température critique devant être atteinte par le réseau.

Ces désaccords trouvent une explication dans les approximations réalisées pour utiliser ces modèles. En effet, dans le modèle à deux températures l'approximation d'une thermalisation instantanée de la population électronique est faite. Or, lors de l'interaction entre certains métaux et une impulsion ultracourte, la thermalisation de la population électronique vers une distribution de Fermi-Dirac avec une température bien

définie peut nécessiter plusieurs dizaines de femtosecondes [7,27-28], soit des temps non négligeables par rapport aux durées d'impulsions.

Cette approximation entraîne en général une mauvaise estimation de la dynamique et de l'importance du transfert d'énergie entre la population électronique et le réseau, et une mauvaise estimation des propriétés optiques transitoires. Le temps de thermalisation de la population électronique dépend des caractéristiques électroniques des métaux, notamment du nombre d'états disponibles (liés à la bande d) proche du niveau Fermi. Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler les caractéristiques électroniques du Cuivre et du Nickel pour mieux expliquer la divergence entre les modèles théoriques et nos résultats expérimentaux.

B. Prise en compte de la distribution électronique :

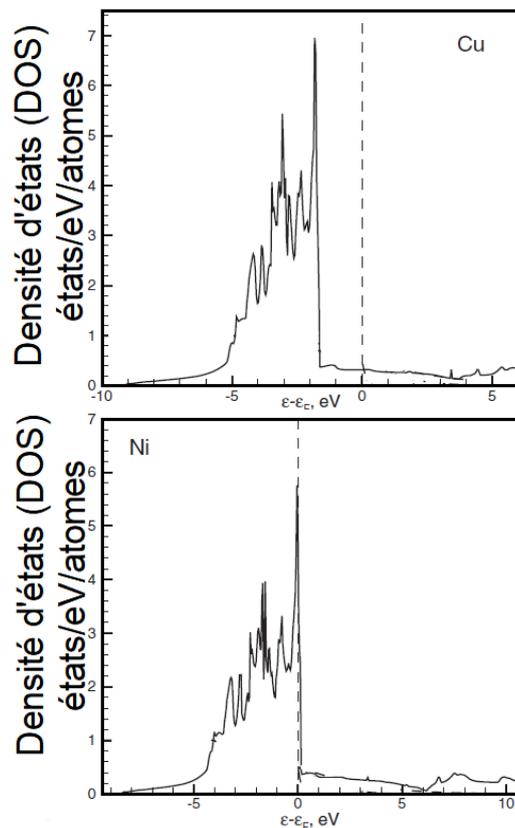


Figure 15: Densité d'états électroniques (DOS) de Cuivre (haut) et du Nickel (bas) [1].

Le Nickel a comme structure électronique $[Ar] 3d^8 4s^2$, avec un grand nombre d'états disponibles associés à la bande 3d, situés jusqu'au niveau de Fermi (Fig. 15, bas). L'absorption d'une impulsion laser ultracourte par un échantillon de Nickel entraîne l'excitation de sa population électronique. Des transitions intra-bandes entre les électrons de la couche 3d et des transitions inter-bandes entre les électrons de la couche 3d et ceux de la couche 4s peuvent alors avoir lieu [2-3, 28-29]. La figure 16 présente un schéma décrivant ces transitions. Au début de l'excitation les photons incidents vont se coupler aux électrons de la bande 3d ayant une énergie proche du niveau de Fermi. Ces électrons vont alors être promus vers des niveaux d'énergie supérieure dans la bande

4s, qui a des états vacants disponibles (Fig.16 (2)). Suite à ces transitions inter-bandes, la partie d'énergie supérieure de la bande 3d se dépeuple. La bande 3d forme alors un nouveau bloc centré à des niveaux d'énergie inférieure. Les photons laser peuvent alors se coupler vers les nouveaux états disponibles de la bande 3d (sous le niveau de Fermi), entraînant une promotion électronique depuis le bas de la bande 3d vers les niveaux d'énergies supérieur de cette même bande (Fig.16 (3)). Dans le Nickel, la bande 3d agit donc comme un réservoir électronique facilitant le couplage des photons. De par son positionnement au niveau de l'énergie de Fermi et son grand nombre d'états disponibles, la probabilité d'absorption inter-bandes (3d vers 4s) et intra-bandes (dans la bande 4s) est grande, entraînant une augmentation du nombre d'électrons de conduction et un décalage du potentiel chimique vers des énergies supérieures [2,30] (Fig. 16 (4)). Ces électrons promus de la bande 3d sont initialement qualifiés d'électrons « non-thermiques » du fait de leur faible probabilité de collision avec les autres électrons (voir ci-après la figure 18) et donc de la faible dynamique de thermalisation de cette population électronique.

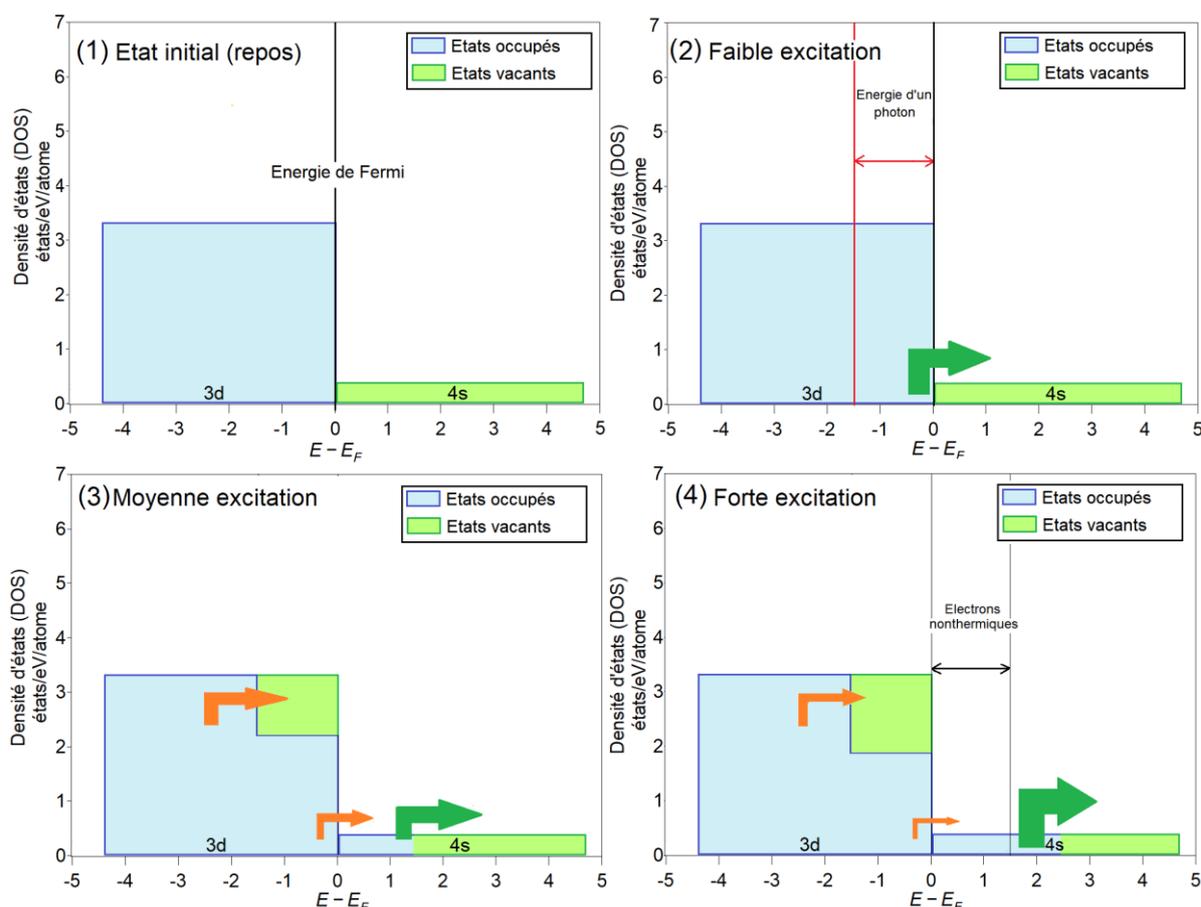


Figure 16: Représentation schématique de l'évolution de la DOS du Nickel. La couleur et l'épaisseur de la flèche renvoient conceptuellement à la probabilité de la transition et à son efficacité (vert transition « efficace », orange transition moins « efficace »).

La structure électronique du Cuivre est $[Ar] 3d^{10}4s^1$. Il possède aussi un grand nombre d'états disponibles associés à la bande 3d, ~ 2 eV sous le niveau de Fermi (Fig.

15, haut). Contrairement au Nickel où la bande d coupe le niveau de Fermi, dans le Cuivre à faible excitation, les transitions intra-bandes (bande 4s) sont initialement dominantes (un nombre conséquent d'états étant disponibles pour l'absorption des photons dans cette bande (4s)). Il se produit cependant aussi des transitions entre la partie supérieure de la bande 3d initialement faiblement peuplée (et qui a tendance à se dépeupler rapidement sous l'effet de l'excitation) et la bande 4s. Finalement, comme pour le Nickel, cela aboutit à l'excitation (chauffage) d'une population électronique importante proche du niveau de Fermi et qui présente donc des caractéristiques non-thermiques. A plus forte excitation, l'évolution de la densité d'états après le chauffage de la population électronique va suivre une tendance similaire à celle du Nickel. Les électrons de la bande 3d et de la bande 4s vont être promus vers les bandes s/p d'énergie supérieure, ce qui va entraîner un décalage du potentiel chimique et un renforcement progressif de l'importance de cette population d'électrons libres fortement accélérés.

Dans les cas du Nickel et du Cuivre, il y a donc pendant une grande partie de l'impulsion (lorsque l'excitation est modérée) superposition d'une population d'électrons non-thermiques et d'une population d'électrons libres (d'énergie supérieure) se thermalisant rapidement. L'importance des électrons non-thermiques, entraîne un temps de thermalisation de la population électronique non-négligeable à l'échelle de l'impulsion. L'utilisation du modèle à deux températures, faisant l'approximation d'une population électronique instantanément thermalisée, va entraîner des erreurs sur les valeurs de T_e et T_i obtenues. Le modèle à deux températures aura alors tendance à surestimer la température atteinte par la population électronique et à sous-estimer la température atteinte par le réseau [7,31]. Pour obtenir une estimation plus précise des caractéristiques de l'absorption en régime ultracourt, des modèles ont été proposés, notamment en ajoutant un terme au TTM pour prendre en compte les échanges d'énergie de la population électronique non thermalisée [29, 32].

Dans la suite de ce chapitre une méthode de calcul simplifiée sera proposée. Cette méthode permet de mettre en lumière l'importance de la densité d'états électroniques dans le calcul de réflectivité. Ce calcul sera appliqué au cas spécifique du Nickel mais pourrait de la même manière être utilisé pour le Cuivre.

C. Evolution de la réflectivité d'un échantillon de Nickel :

C.1. Estimation de T_e et T_i à la fin de l'impulsion

Dans le but d'estimer l'évolution de la fréquence de collision électronique, puis de la réflectivité, la température atteinte par la population électronique et par le réseau doit d'abord être estimée. Lors de l'absorption de l'impulsion laser, la température électronique augmente fortement à l'échelle temporelle de l'impulsion, alors que la température du réseau évolue plus lentement, le transfert électron-phonon pouvant prendre plusieurs picosecondes. Une formule permettant l'estimation de la température

électronique dans l'épaisseur de peau a été proposée [6]. En utilisant le principe de conservation de l'énergie et en négligeant l'évolution temporelle de l'épaisseur de peau on peut écrire : $T_e(x, t) = \frac{4A I_0 t}{3l_s n_e} \exp\left(-\frac{2x}{l_s}\right)$, où A est le coefficient d'absorption, I_0 l'intensité pic, t le temps, n_e la densité électronique, l_s l'épaisseur de peau et x la coordonnée spatiale le long de l'axe optique. En écrivant $A I_0 t_p \cong (1 - R) F_{inc}$, on obtient $T_e(x, t) = \frac{4(1-R)F_{inc}}{3l_s n_e} \exp\left(-\frac{2x}{l_s}\right)$ où F_{inc} est la fluence incidente. Pour une fluence égale à la fluence seuil d'ablation ($F=0,33 \text{ J/cm}^2$) on obtient une température électronique allant de $\sim 3 \text{ eV}$ (à la surface de l'échantillon) à $\sim 0,5 \text{ eV}$ (à la limite de l'épaisseur de peau).

La valeur atteinte par le réseau durant et après l'impulsion peut ensuite être estimée. Pour cela, on calcule la proportion d'énergie transmise de la population électronique vers le réseau par unité de volume et de temps avec l'équation : $\frac{\partial E_e}{\partial t} = g(T_e - T_i)$. Le coefficient de couplage g est fortement dépendant de la température électronique (Fig. 17 [1]). Cependant, comme nous avons estimé que cette température était située entre $0,5 \text{ eV}$ et 3 eV nous utiliserons une valeur constante avec $g=1,25 \cdot 10^{17} \text{ W/m}^3\text{K}$ (voir figure 17).

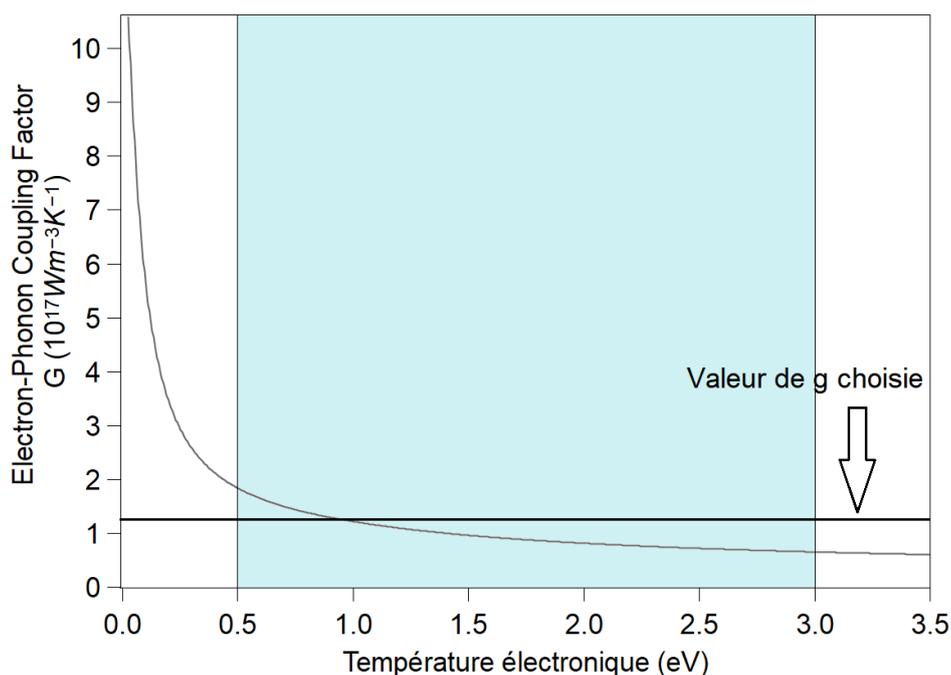


Figure 17: Evolution du couplage électron-phonon du Nickel en fonction de la température électronique [1], la zone bleue correspond la gamme de température électronique estimée.

Finalement, la température du réseau est calculée avec la formule $\Delta T_i \sim G_{eL} T_e t_p / C_p$, où t_p est la durée d'impulsion et C_p la capacité calorifique. En choisissant la température électronique maximale estimée (3 eV), on obtient une augmentation de T_i en fin d'impulsion allant de 16 K (15 fs) à 110 K (100 fs), suivant la durée d'impulsion choisie. Avec cette approche simplifiée, négligeant les pertes liées au transport et la modification

de la capacité, la température du réseau atteindrait 90 % de la température critique (5400 K [25]) en ~ 5 ps.

C.2. Estimation de la fréquence de collision

Pour inclure à la fois le rôle de la population thermalisée et des électrons non-thermiques dans le calcul de réflectivité nous proposons de prendre en compte leur répartition dans le calcul de la fréquence de collision électronique. Lors de l'interaction avec une impulsion ultracourte, le couplage des photons entraîne initialement la création d'une population électronique majoritairement non-thermique et minoritairement d'une population thermalisée d'électrons libres. La fréquence de collision électronique dans ces conditions doit prendre en compte les collisions électron-électron et électron-phonon associées à ces deux populations. Ainsi, on peut écrire la fréquence de collision électronique effective :

$$\nu_{eff} = (A_{nth}\nu_{e-ph,nth} + B_{th}\nu_{e-ph,th}) + (A'_{nth}\nu_{e-e,nth} + B'_{th}\nu_{e-e,th}) \quad (5)$$

Dans cette formule, A_{nth} , A'_{nth} , B_{th} , et B'_{th} sont des coefficients permettant de décrire la répartition entre les électrons thermiques (th) et non-thermiques (nth) pendant l'absorption de l'impulsion et leur interaction avec respectivement les phonons (coefficients A_{nth} et B_{th}) et les électrons (coefficients A'_{nth} et B'_{th}). Dans la suite du calcul, pour prendre en compte différentes situations, différentes valeurs des coefficients seront fixées, tout en se restreignant aux cas $A_{nth} \geq B_{th}$ et $A'_{nth} \geq B'_{th}$ car la population électronique non-thermique est majoritaire durant l'impulsion pour des fluences inférieures ou égales à la fluence seuil.

Pour calculer la valeur de la fréquence de collision électronique effective, les évolutions de fréquences de collision électron-phonon et électron-électron doivent être calculées. Pour calculer l'évolution de ν_{e-ph} nous utiliserons l'équation 2⁽⁵⁾, où la fréquence évolue proportionnellement à la température du réseau. La fréquence de collision électron-phonon ne dépend pas de l'énergie de l'électron interagissant avec le réseau (Eq. 2), la même équation sera donc utilisée pour les électrons non-thermiques et les électrons thermalisés. Concernant l'interaction électron-électron, nous utiliserons l'équation 3⁽⁶⁾ [7-8] qui donne la fréquence de collision d'un électron à l'énergie E dans une population électronique thermalisée à la température T_e . L'évolution du temps de collision électronique en femtoseconde ($\tau_{e-e} = 1/\nu_{e-e}$) est tracée sur la figure 18 pour trois valeurs de températures électroniques.

⁵ Equation 2 : $\nu_{e-ph} = \frac{3}{2} C_\omega \frac{k_B T_i}{\hbar}$ (C_ω : Constante d'ajustement, k_B constante de Boltzmann, \hbar constante de Planck)

⁶ Equation 3 : $\nu_{e-e} = \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_p (\pi k_B T_e)^2 + (E - E_F)^2}{128 E_F^2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T_e}\right)}$ (ω_p fréquence plasma, E_F énergie de Fermi, k_B constante de Boltzmann)

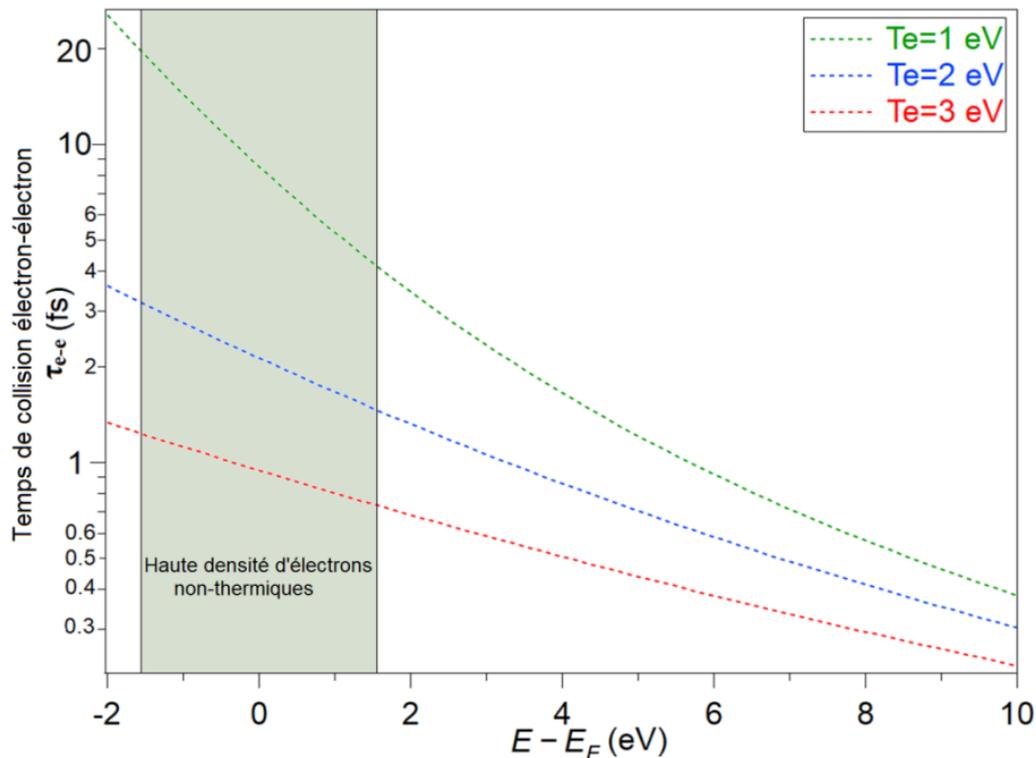


Figure 18 : Evolution du temps de collision électronique en fonction de l'énergie d'un électron excité, pour différentes valeurs de température de la population électronique thermalisée. La zone colorée correspond à la haute densité d'électrons non-thermiques générée par l'excitation laser à 800 nm (1,55 eV).

Pour des électrons proches de l'énergie de Fermi (Fig. 18), le temps de collision électron-électron est important, entraînant une lente thermalisation de la population électronique. Le temps de thermalisation peut alors être supérieur à la durée d'impulsion car plusieurs collisions sont nécessaires pour obtenir une distribution électronique thermalisée. Ce résultat est en bon accord avec le temps de thermalisation de 85 fs publié par [7,33]. Pendant la durée d'impulsion, les photons du laser sont donc absorbés par une population électronique majoritairement non-thermalisée.

En comparaison au modèle à deux températures, faisant l'approximation d'une population instantanément thermalisée, la prise en compte des électrons non-thermiques entraîne l'obtention d'une température électronique plus basse. En effet, les électrons non-thermiques situés proches du niveau de Fermi ont initialement une faible fréquence de collision électron-électron (Fig. 18), une partie de l'énergie contenue dans le sous-système électronique est donc transférée au réseau par collision électron-phonon avant la thermalisation de l'ensemble de la population électronique.

Les électrons de la bande 4s ont une fréquence de collision plus élevée que les électrons non-thermiques. En effet, on calcule un temps de collision inférieur à 1 fs lorsque la population électronique a une température de 3 eV. Lorsque l'excitation de la population électronique est plus importante (Fluence absorbée \gg Fluence seuil, se traduisant par une température électronique élevée) la différence de temps de thermalisation en fonction de l'énergie électronique s'estompe. Le temps de

thermalisation et l'importance de la prise en compte des électrons non-thermiques diminuent alors.

C.3. Estimation de la réflectivité au seuil :

A l'aide du modèle de Drude-Lorentz (Eq. 1) et de la formule de fréquence de collision effective (Eq. 5) nous pouvons maintenant calculer l'évolution de la réflectivité pour une fluence égale à la fluence seuil, en prenant en compte les valeurs de T_e et T_i estimées précédemment. On considère pour cela différentes répartitions entre les populations non-thermique et la population thermalisée (de 100%/0% à 50%/50%).

Pour calculer la fréquence de collision électron-phonon, nous utilisons les valeurs de température atteinte par le réseau à la fin de l'impulsion obtenues précédemment (part. C.1). La fréquence de collision électron-phonon est calculée avec l'équation 2, sans prendre en compte une dépendance en fonction de l'énergie des électrons (cas du solide froid). La prise en compte de cette dépendance entrainerait une faible réduction (non significative) de la fréquence de collision [34].

La fréquence de collision électron-électron est calculée en utilisant l'Eq. 3.a, dont les valeurs ont été tracées sur la fig. 18. Le calcul a été fait pour deux cas de figure : Une population électronique thermalisée avec une température de (a) 2 eV et (b) 3 eV.

La population d'électrons non-thermiques se forme suite à l'absorption d'un photon (d'énergie 1,55 eV) par les électrons de la bande 3d (densément peuplée) situés au niveau de Fermi. Nous estimons donc que la population non-thermique est distribuée pour des énergies électroniques allant de 0 à 1,55 eV au-delà du niveau de Fermi. Une énergie moyenne $E=0,775$ eV a donc été choisie pour les électrons non-thermiques. Choisir une autre énergie (dans la limite maximale de 1,55 eV) entrainerait des changements (non significatifs) dans la valeur finale de réflectivité.

Les différents cas calculés sont présentés sur la figure 19. Dans l'ensemble des conditions testées, nous calculons une variation maximale de réflectivité allant de $\Delta R \cong 0,010$ (Durée de 100 fs, $T_e=2$ eV, cas 50/50) à $\Delta R \cong 0,026$ (Durée de 100 fs, $T_e=3$ eV, cas 50/50). Les valeurs obtenues par ce calcul sont celles de la réflectivité au centre du faisceau et au maximum de l'intensité. Elles sont donc supérieures aux valeurs que nous aurions obtenues en intégrant spatialement et temporellement la réflectivité (comme lors des mesures expérimentales). Ces estimations sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, où aucune variation de réflectivité n'a été mesurée sur l'échantillon de Nickel à la fluence seuil.

Contrairement à l'Aluminium et au Tungstène, les électrons non-thermiques doivent être pris en compte dans les modèles théoriques concernant le Cuivre et le Nickel. Leurs caractéristiques électroniques particulières, avec la présence d'états électroniques associés à la bande d proche du niveau de Fermi, font que le modèle à deux températures ne peut pas être utilisé et que la fréquence de collision électronique effective doit prendre en compte la population non-thermalisée.



Figure 19 : Evolution de la réflectivité (par rapport à la réflectivité mesurée au repos $R_{0,mes}=0,686$) calculée à la fin de l'impulsion pour deux températures de la population électronique thermalisée ($T_e = 2 \text{ eV}$, haut; et $T_e = 3 \text{ eV}$, bas) et pour différentes répartitions entre la population électronique non-thermalisée et la population thermalisée (de 100/0 à 50/50).

3.6 Caractéristiques de l'absorption au-delà du seuil

3.6.1. Evolution de la réflectivité

A. Densité d'électrons libres

Lorsque la fluence incidente dépasse le seuil d'ablation, l'absorption du front de l'impulsion entraîne une augmentation significative de la fréquence de collision. Ainsi, la seconde partie de l'impulsion interagit avec un métal au coefficient de réflexion modifié, comme le montrent nos mesures expérimentales (Fig. 3 et 4). Dans la partie 3.5, nous avons montré que lors de l'excitation à la fluence seuil, les collisions inter-bandes jouent

un rôle important (particulièrement pour Cu et Ni). Le modèle de Drude, faisant l'approximation d'un gaz d'électrons libres (électrons délocalisés), n'était alors pas applicable et le modèle de Drude-Lorentz a été utilisé pour modéliser l'absorption au seuil d'ablation.

De manière générale, les électrons associés à la bande électronique d sont plus localisés que ceux des bandes s/p [3]. Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que pour le Cuivre, le Nickel et le Tungstène, au repos, la bande d était densément peuplée et située à des énergies proches du niveau de Fermi. Une forte excitation de la population électronique ($F \gg F_{TH}$) entraîne une promotion des électrons de la bande d vers des niveaux d'énergies supérieures liées aux bandes s/p, pour lesquelles les électrons sont fortement délocalisés. La densité électronique de la bande de conduction va donc augmenter avec la température électronique. Le modèle de Drude supposant seulement des collisions intra-bandes peut alors s'appliquer pour calculer l'évolution de la réflectivité lorsque $F \gg F_{TH}$. L'évolution du nombre d'électrons libres par atome en fonction de la température électronique, a été calculée par Bévillon et al [3], et est tracée sur la figure 20.

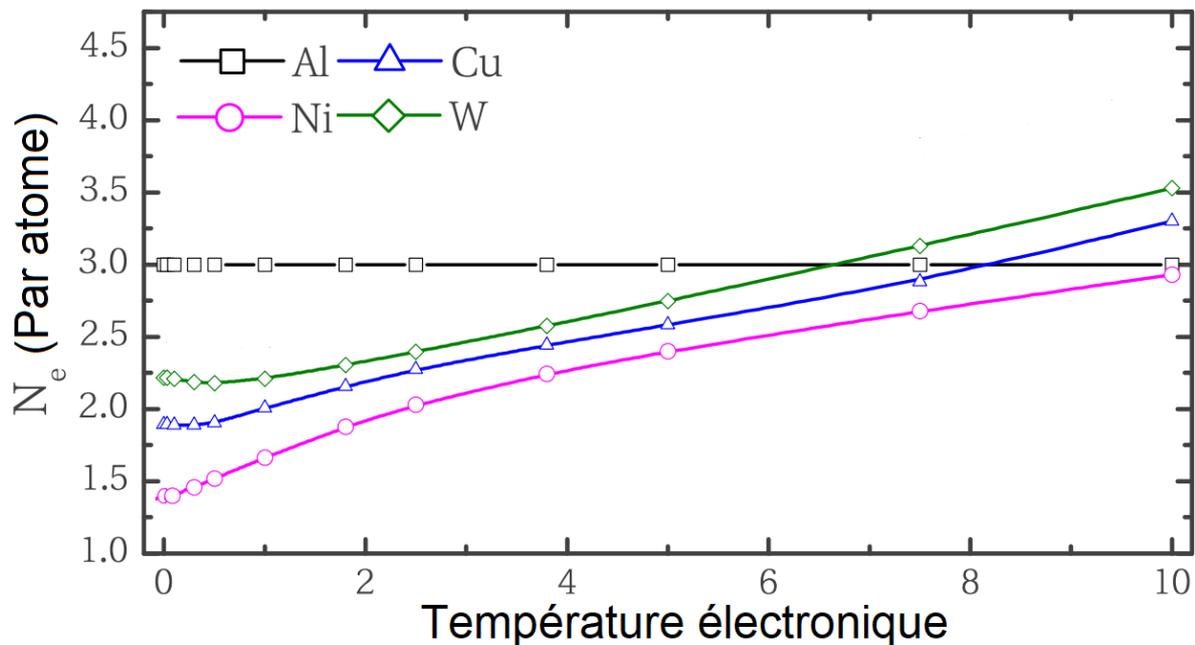


Figure 20 : Evolution du nombre d'électrons libres par atome en fonction de la température électronique (10^4 K) [3].

Dans le cas de l'Aluminium, le nombre d'électrons libre par atome est constant en fonction de T_e . Ce comportement s'explique par le fait que les électrons présents initialement au niveau de Fermi sont des électrons des bandes s/p dans des états délocalisés. L'excitation de la population électronique fait passer les électrons d'un état délocalisé à un autre état délocalisé, ne modifiant donc pas le nombre d'électrons libres par atome [3]. Pour le Cuivre et le Nickel, le nombre d'électrons libres par atome augmente avec la température électronique. L'excitation de la population électronique entraîne un transfert des électrons localisés de la bande d, vers les états délocalisés des

bandes s/p. Enfin, dans le cas du Tungstène, lorsque la température électronique dépasse 10^4 K, la densité d'électrons libres augmente comme pour Cu et Ni, suite à la promotion d'électrons vers les niveaux d'énergies délocalisés des bandes s/p.

B. Calcul de la réflectivité :

Le calcul de la réflectivité en fonction de la fluence incidente, en utilisant le modèle de Drude, nécessite l'estimation de l'évolution de la fréquence de collision électronique effective en fonction de la fluence incidente. Pour ce calcul, l'approximation d'une température du réseau évoluant de manière négligeable durant l'impulsion est faite. Ainsi la fréquence de collision électronique évolue seulement en fonction de la température électronique (Partie 3.2.1).

Dans un premier temps, la température électronique peut donc être estimée à partir de nos mesures expérimentales. Hohlfeld et al. [12] propose une formule reliant la température électronique dans l'épaisseur de peau à la densité d'énergie absorbée. En effet, en considérant que l'énergie laser est absorbée dans sa totalité dans le sous-système électronique, et que l'on néglige la diffusion et le couplage électron-réseau pendant l'impulsion, l'équation 47 devient: $C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{(1-R)I(t)}{l_s}$. Où C_e est la capacité thermique des électrons, R la réflectivité, $I(t)$ l'intensité et l_s l'épaisseur de peau. En écrivant $C_e = A_e T_e$, $I(t) = \frac{\text{Fluence} \times \text{Puissance}}{\text{Energie}}$ et $F = \frac{2\text{Energie}}{\pi\omega_0^2}$ on obtient $T_e^2 = (1 - R) 2 \frac{\text{Energie}}{l_s \pi \omega_0^2 A_e}$. Finalement, la température électronique est donnée par $T_e = \sqrt{\frac{2Q}{A_e}}$, où Q est la densité d'énergie absorbée en $J.m^{-3}$ et A_e est le coefficient de proportionnalité entre C_e et T_e , exprimé en $J.m^{-3}.K^{-2}$. Les valeurs d' A_e pour les différents matériaux sont données dans le tableau 5.

Pour calculer l'évolution de la densité d'énergie absorbée nous utilisons les mesures expérimentales de réflectivité obtenues dans la partie 3.3. En considérant que l'énergie est absorbée dans un volume cylindrique ayant comme rayon celui du faisceau laser dans le plan focal (ω_0) et comme profondeur l'épaisseur de peau l_s , on a $Q = \frac{(1-R_{mes})F_{inc}}{l_s}$. Où F_{inc} est la fluence incidente et R_{mes} la réflectivité intégrée durant l'impulsion. L'épaisseur de peau l_s est dépendante des conditions d'excitation et doit donc être déterminée pour chaque valeur de fluence incidente. On utilise pour cela la formule $l_s = \frac{c}{2\omega_1 \kappa}$. Où c est la vitesse de la lumière, ω_1 est la fréquence laser et κ la partie imaginaire de l'indice de réfraction. La valeur de l'indice κ est déduite des valeurs de réflectivité mesurées expérimentalement, grâce au modèle de Drude (qui est supposé applicable dans ce régime d'excitation). Les électrons balistiques sont ici négligés car le libre parcours moyen des électrons diminue aux fortes excitations, rendant l'effet des électrons balistiques beaucoup moins important [44].

⁷ $C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial x}) - g(T_e - T_i) + S(x, t)$

Lorsque l'échantillon est au repos, sa fréquence de collision est dominée par les collisions électron-phonon. La fréquence de collision de chaque matériau au repos a été déterminée dans la partie 3.2 (Voir tableau 2). En faisant l'approximation d'une température du réseau restant faible durant l'impulsion, l'évolution de la fréquence de collision électronique peut ensuite être calculée en fonction de T_e . On utilise pour cela l'équation 3-b⁸. Dans cette formule, la fréquence plasma ω_p et l'énergie de Fermi E_F sont dépendantes de la densité d'électrons libres. Pour chaque valeur de T_e , ω_p et E_F sont calculées grâce à la figure 20. Le coefficient A est une constante d'ajustement intervenant dans la fréquence de collision électron-électron que l'on fixe pour chaque matériau dans le but d'obtenir le meilleur accord entre le modèle et les résultats expérimentaux, les valeurs choisies sont données dans le tableau 5.

	Aluminium	Cu	Ni	W
A_e (J.m ⁻³ .K ⁻²) [12]	135	98	1065	137
Coefficient A	0,6	0,7	3,2	0,8

Tableau 5 : Valeurs des coefficients utilisés dans le calcul de réflectivité.

En utilisant les valeurs de fréquence de collision calculées, le modèle de Drude permet d'obtenir l'évolution de la réflectivité. Pour rappel, le modèle de Drude donne la valeur de la permittivité : $\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_l(\omega_l - i\nu)}$. Où ν est la fréquence de collision électronique, ω_l est la fréquence du laser et $\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \varepsilon_0}}$ est la fréquence plasma. Les valeurs de densité électronique n_e utilisées, dépendantes de la température électronique [2] et conduisant à une variation de la fréquence plasma (à peu près constante pour Al et en augmentation pour les autres matériaux sur la gamme 0-10⁵ K), sont celles obtenues à partir du nombre d'électrons libres par atome tracé sur la figure 20.

Finalement, pour chaque matériau et pour l'ensemble des durées d'impulsions, on calcule la valeur de réflectivité donnée par le modèle de Drude. La comparaison avec les résultats est tracée sur la figure 21.

Pour des fluences incidentes inférieures et proches du seuil d'ablation, le modèle de Drude ne permet pas de reproduire les mesures de réflectivité expérimentales. A ces niveaux d'excitation, les collisions inter-bandes et les électrons non-thermiques jouent un rôle important et le modèle de Drude n'est pas applicable. Cependant, une meilleure applicabilité est observée pour Al et Cu. Nous l'attribuons à l'importance des transitions intra-bandes dans ces deux matériaux (quel que soit le niveau d'énergie appliquée). Lorsque la fluence augmente et dépasse largement le seuil d'ablation, un bon accord est obtenu entre la réflectivité calculée avec le modèle de Drude et les résultats expérimentaux. Pour ces fluences suffisamment élevées, quelle que soit la structure électronique initiale, les électrons sont fortement excités et sont promus vers des niveaux d'énergies supérieures associés aux bandes s/p fortement délocalisées. Pour le

⁸ $\nu_{ee} = A \frac{\pi^4 k_B^2 \sqrt{3}}{256} \frac{\omega_p}{E_F^2} T_e^2$. Dans ce régime d'excitation (\gg seuil), la contribution de la fréquence de collision électron-ion peut être négligée par rapport à celle provenant des collisions électron-électron.

Cuivre, le Nickel et le Tungstène cela se traduit par une augmentation du nombre d'électrons libres par atomes (Fig. 20) et une structure électronique pouvant être comparée au modèle de l'électron libre. On observe un accord entre le modèle de Drude et les mesures expérimentales à partir de fluences plus faibles lorsque la durée d'impulsion est plus courte. Par exemple pour le Nickel le modèle de Drude est applicable à partir de $F \sim 15 F_{TH}$ à 30 fs et de $F \sim 20 F_{TH}$ à 100 fs. Le chauffage de la population électronique étant proportionnel à l'intensité, aux courtes durées d'impulsions une forte température électronique est atteinte pour de plus faibles fluences, ce qui explique le bon accord avec le modèle de Drude.

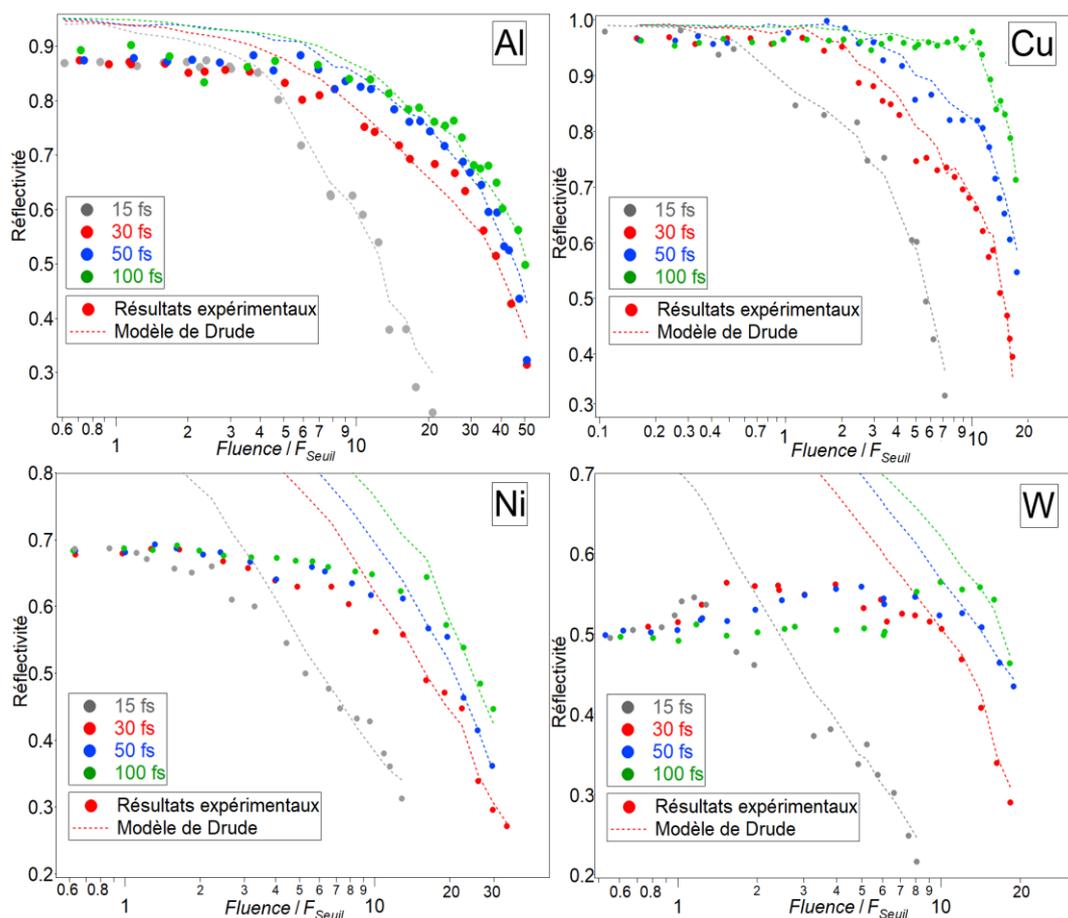


Figure 21 : Evolution de la réflectivité calculée avec le modèle de Drude, comparée aux résultats expérimentaux en fonction de la fluence normalisée par la fluence seuil d'ablation.

Dans le cas spécifique du Tungstène, le modèle de Drude ne permet pas de reproduire l'augmentation de la réflectivité mesurée pour des fluences proches du seuil d'ablation, car le comportement de ce dernier dans ce régime d'excitation est fortement lié aux collisions inter-bandes. En revanche, lorsque la fluence incidente dépasse une certaine valeur ($\sim 4 F_{TH}$ à 15 fs, $\sim 10 F_{TH}$ à 30 fs), le modèle de Drude permet de reproduire la baisse de réflectivité. Cette baisse de réflectivité est liée à la promotion des électrons de la bande 4f vers les bandes s/p lorsque la température électronique dépasse $5 \cdot 10^4$ K [3] (voir aussi schéma de principe d'évolution phénoménologique, figure 12).

Le calcul de l'évolution de la réflectivité sur une grande gamme de fluence nécessite donc d'utiliser le modèle de Drude-Lorentz pour des fluences inférieures et proches du seuil d'ablation, puis le modèle de Drude est applicable pour de fortes excitations. L'évolution de la réflectivité mesurée à 30 fs et calculée avec les deux modèles a été tracée sur la figure 22 permettant de montrer la pertinence d'une approche hybride où le modèle de Drude-Lorentz est progressivement remplacé par le modèle de Drude (plus simple) aux fortes excitations. On obtient en effet un bon accord initial grâce au modèle de Drude-Lorentz et la fréquence de collision électron-phonon au repos déterminée dans la partie 3.2.1. Lorsque la fluence (donc la température électronique) augmente, le modèle de Drude-Lorentz reste en bon accord pour des excitations modérées (jusqu'à $\sim 4 F/F_{TH}$ pour Al et W et $\sim 2 F/F_{TH}$ pour Ni). Ensuite, l'influence de la structure de bande est encore présente mais les coefficients de Drude-Lorentz mesurés au repos ne sont plus valables, on mesure donc un désaccord entre notre calcul et l'expérience. Dans ce cas une détermination de l'évolution des coefficients utilisés dans Drude-Lorentz, en fonction de la température, serait nécessaire pour poursuivre le calcul avec ce modèle.

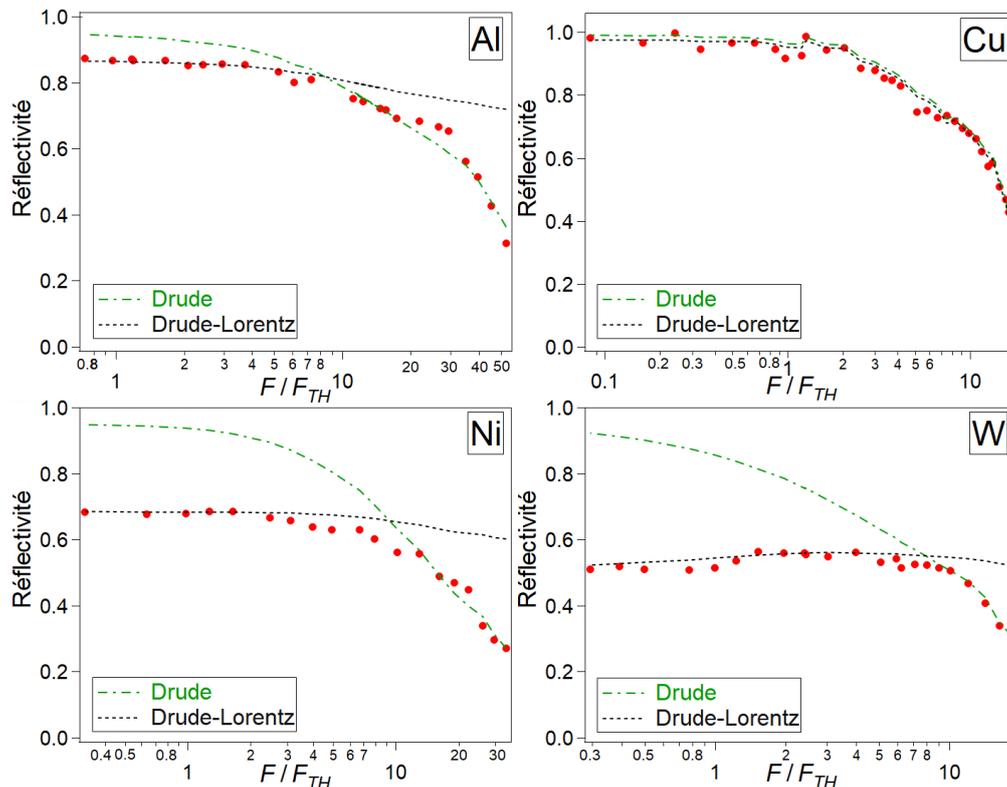


Figure 22 : Evolution de la réflectivité calculée avec les modèles de Drude et Drude-Lorentz (illustrant la pertinence d'un modèle hybride entre ces derniers), comparée aux résultats expérimentaux obtenus pour une impulsion de 30 fs.

Enfin, pour de fortes excitations (supérieures à $10 F/F_{TH}$) la structure de bande n'a plus d'influence sur la fréquence de collision. Pour l'ensemble des métaux étudiés, lorsque l'excitation est réalisée à une fluence suffisamment importante le modèle de Drude peut donc être appliqué. Les électrons présents dans la bande de conduction

peuvent être considérés comme des électrons libres ne subissant pas de collisions interbandes.

3.6.2. Intérêt des impulsions ultracourtes?

a) Evolution des diamètres et profondeurs d'ablation :

En parallèle des mesures de réflectivité, une analyse post-mortem des cratères d'ablation a été réalisée à l'aide d'un microscope confocal. Ces mesures donnent accès aux profondeurs et diamètres des cratères d'ablation en fonction de la fluence incidente et de la durée d'impulsion. L'analyse de l'évolution des cratères d'ablation en complément des mesures de réflectivité permet de questionner l'intérêt applicatif de l'utilisation d'impulsions ultracourtes pour ablater les métaux. Dans un premier temps nous nous intéressons à l'évolution des diamètres et des profondeurs d'ablation en fonction de la fluence incidente, pour les quatre métaux à des durées d'impulsion de 15, 30, 50 et 100 fs (Figure 23). Ces données sont tracées en fonction de la fluence normalisée à la fluence seuil, qui est constante pour l'ensemble des durées d'impulsion, ce qui permet une comparaison directe entre les expériences.

Comme nous l'avons vu en détail au chapitre 2, l'évolution du diamètre d'ablation D , est donnée par la formule $D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F}{F_{TH}}\right)$, où ω_0 est le waist du faisceau au plan focal, F est la fluence et F_{TH} est la fluence seuil. Sur la figure 23, une courbe de tendance utilisant cette formule a été tracée (en pointillé) en laissant ω_0 comme paramètre libre. Pour éviter une éventuelle influence des effets nonlinéaires dans l'air, les points sélectionnés pour tracer la courbe de tendance sont restreints aux faibles fluences ($F_{inc} < 2 \text{ J/cm}^2$ à 15 fs et $F_{inc} < 5 \text{ J/cm}^2$ pour les durées supérieures ou égale à 30 fs). Pour les expériences réalisées avec des durées de 30 à 100 fs, la courbe de tendance est en bon accord avec les résultats expérimentaux sur toute la gamme de fluence, exceptées les fluences les plus importantes (3 derniers points) où les effets nonlinéaires peuvent avoir une influence non négligeable sur la morphologie du cratère d'ablation. La valeur du waist ω_0 donnée par la courbe de tendance est égale à $11 \mu\text{m} \pm 0.2$ pour l'ensemble des expériences (de 30 à 100 fs), ce qui est en bon accord avec la valeur de waist mesurée avec un analyseur de faisceau avant chaque expérience. Dans le cas des expériences à 15 fs, réalisées avec des conditions de focalisation différentes, la courbe de tendance permet aussi de reproduire l'évolution des diamètres d'ablation et donne une valeur de ω_0 proche de celle mesurée avec l'analyseur de faisceau. La comparaison en fonction de la durée d'impulsion ne permet pas de mettre en lumière des comportements différents. Pour les expériences de 30 à 100 fs (réalisées sur le même montage expérimental) l'évolution des diamètres d'ablation est similaire pour des fluences incidentes inférieures au seuil de déclenchement des effets nonlinéaires dans l'air.

Sur la figure 23 (courbes de gauche) nous avons aussi tracé l'évolution de la profondeur d'ablation en fonction de la fluence incidente. Mis à part l'expérience à la durée d'impulsion de 15 fs qui est réalisée sur un montage différent, pour de faibles

fluences incidentes la profondeur d'ablation évolue de manière similaire quelle que soit la durée d'impulsion. En revanche, lorsque la fluence augmente (par exemple pour $F > 20 F_{TH}$ dans le cas d'Al, où $F > 10 F_{TH}$ dans le cas de Cu) la profondeur diffère selon la durée d'impulsion. On mesure, en effet, une profondeur d'ablation plus importante pour les durées d'impulsion plus longues.

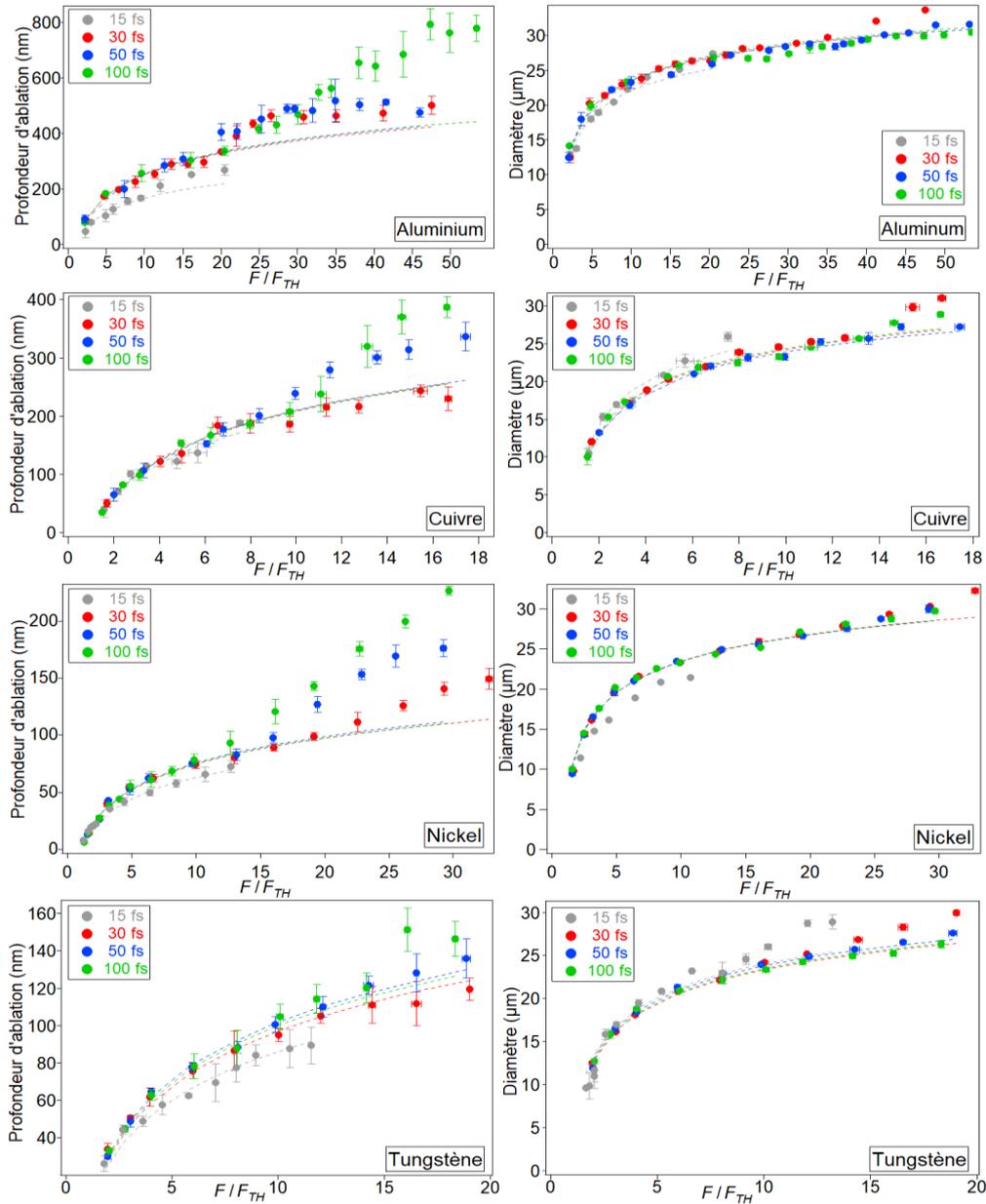


Figure 23 : Evolution de la profondeur (gauche) et du diamètre (droite) des cratères d'ablation (mesurés au microscope confocal) en fonction de la fluence normalisée par la fluence seuil, pour les quatre durées d'impulsion étudiées. Les courbes pointillées sont des courbes de tendance basées sur la nature gaussienne de l'impulsion (courbes de droite, évolution des diamètres d'ablation) [38] ou une équation d'évolution de l'enlèvement de matière ayant le même comportement que l'absorption dans l'épaisseur de peau [40] (courbe de gauche, profondeur d'ablation).

Pour de faibles fluences incidentes, la profondeur d'ablation L est donnée par la formule $L = l_{\text{eff}} \ln\left(\frac{F}{F_{\text{th}}}\right)$ [40-41]. Où l_{eff} est la profondeur de pénétration effective de l'énergie, F est la fluence et F_{TH} est la fluence seuil. Cette formule a été utilisée pour tracer une courbe de tendance sur la courbe 23 en se restreignant aux faibles fluences, pour l'ensemble des mesures de profondeur d'ablation.

Ces courbes de tendance sont en bon accord avec les mesures expérimentales pour de faibles fluences, et en désaccord à partir de la fluence pour laquelle la profondeur varie en fonction de la durée d'impulsion. Les valeurs de l_{eff} données par les courbes de tendance sont reportées dans le tableau 6.

	Aluminium	Cu	Ni	W
l_{eff} (nm)	109	90	29	42
Épaisseur de peau (nm)	9,5	28,7	14,6	23,6

Tableau 6 : Profondeur de pénétration de l'énergie estimée par la courbe de tendance sur les profondeurs des cratères d'ablation et épaisseur de peau.

Les valeurs de l_{eff} obtenues sont supérieures à la profondeur de pénétration optique théorique initiale (ou « au repos ») estimée dans la partie 3.4. Cet écart peut en partie s'expliquer par la présence d'électrons balistiques [41] en particulier dans Al et Cu où l'écart est important. Une autre explication est la possible contribution de la diffusion thermique combinée à de possibles effets mécaniques. De plus, comme nous l'avons mesuré sur les figures 3 et 4, la réflectivité évolue (particulièrement dans le cas de l'Aluminium et du Cuivre) en fonction de la fluence incidente. Cela signifie que l'épaisseur de peau l_{eff} (supposée constante dans la courbe de tendance) évolue en fonction de l'excitation, et aura donc tendance à être plus importante aux fortes excitations, R étant moins important. Cependant, la valeur de l_{eff} obtenue aux différentes durées d'impulsion est la même. Cela signifie que si la profondeur de pénétration optique varie en fonction de la fluence incidente, ces variations sont sensiblement les mêmes aux différentes durées d'impulsion.

Les profondeurs d'ablation atteintes par les différents matériaux présentent d'importantes différences. En effet, dans l'Aluminium, par exemple, la profondeur d'ablation maximale est de ~ 800 nm (à 100 fs), alors que pour le Tungstène la profondeur d'ablation maximale est de ~ 150 nm. L'évolution de la réflectivité en fonction de la fluence incidente (Fig 3 & 4) montre qu'à forte excitation l'énergie absorbée par les quatre métaux est proche. En effet, la réflectivité d'Al et Cu initialement élevée (respectivement $R=0,862$ et $R=0,97$) diminue fortement pour atteindre des valeurs de $\sim 0,6$ dans le cas d'Al à $F=9$ J/cm² et entre 0,6 et 0,8 dans le cas de Cu à la même fluence. La réflectivité du Nickel et du Tungstène, en revanche, varie moins. On mesure une réflectivité variant entre $\sim 0,4$ et $\sim 0,5$ (suivant la durée d'impulsion) pour une fluence incidente égale 9 J/cm². Cela signifie qu'à forte excitation, à une fluence donnée, l'énergie absorbée par les quatre métaux est proche. La comparaison des leurs caractéristiques thermophysiques permet alors d'expliquer les différentes valeurs de

profondeur d'ablation. Ces valeurs ont été données en détail dans le chapitre 1 (tableau 1). L'ensemble des caractéristiques physiques (enthalpie de fusion, d'évaporation, température critique) de l'Aluminium sont plus faibles que celles des autres métaux, ce qui peut expliquer qu'à fluence égale ses profondeurs d'ablation soient plus importantes. De la même façon, les caractéristiques thermophysiques du Tungstène sont les plus élevées, ce qui explique les faibles profondeurs d'ablation.

Lorsque la fluence incidente est suffisamment importante la profondeur d'ablation devient dépendante de la durée d'impulsion et augmente fortement, un autre régime d'ablation est alors mesuré. Dans ce régime d'ablation, pour de fortes fluences incidentes, la diffusion thermique joue un rôle important. Ces deux régimes d'ablation différents ont été observés précédemment dans différentes publications [40-43].

Dans le régime de fortes fluences, la conductivité thermique κ est décrite par la formule [42,43] : $\kappa = \frac{\frac{1}{3}V_F^2 C_e T_e}{v_{eff}}$, où V_F est la vitesse de Fermi, C_e la capacité électronique, T_e la température électronique et v_{eff} la fréquence de collision électronique effective. Dans la partie 3.6.1, les valeurs de température électronique calculées étaient inférieures à la température de Fermi pour l'ensemble des fluences incidentes (pour les fluences inférieures au seuil de déclenchement des effets nonlinéaires dans l'air), pour le calcul de la fréquence de collision effective nous nous limitons donc au modèle du solide froid. Dans ce cas v_{eff} dépend de la fréquence de collision électron-électron ($\propto T_e^2$) et électron-phonon ($\propto T_i$ la température du réseau), κ est donc proportionnel à $\frac{T_e}{T_e^2 + T_i}$.

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.5, le changement de durée d'impulsion a une influence forte sur l'évolution de la température électronique et une influence plus modérée sur la température atteinte par le réseau. La température électronique maximale atteinte est plus importante aux courtes durées d'impulsion, la conductivité thermique électronique est donc plus faible. Dans ce régime de fortes fluences dominé par le transport d'une partie de l'énergie par diffusion, κ est plus importante aux longues durées d'impulsion, ce qui explique que l'on mesure une profondeur d'ablation plus importante pour les longues durées d'impulsion.

b) Efficacité d'ablation :

Dans le but de questionner l'intérêt applicatif de l'utilisation d'impulsions ultracourtes pour ablater les métaux, nous avons défini deux paramètres. Le premier paramètre est l'efficacité d'ablation, égale au ratio entre le volume ablaté et la fluence incidente : $\eta_{inc} = \frac{V_{ablaté}}{F_{incidente}}$. Il permet d'estimer l'efficacité de l'ablation pour une fluence incidente donnée. Le second paramètre, noté η_{abs} , est égal au ratio entre le volume ablaté et la fluence absorbée : $\eta_{abs} = \frac{V_{ablaté}}{F_{absorbée}}$. Ce paramètre indique si la fluence absorbée est utilisée de manière efficace pour l'ablation du matériau.

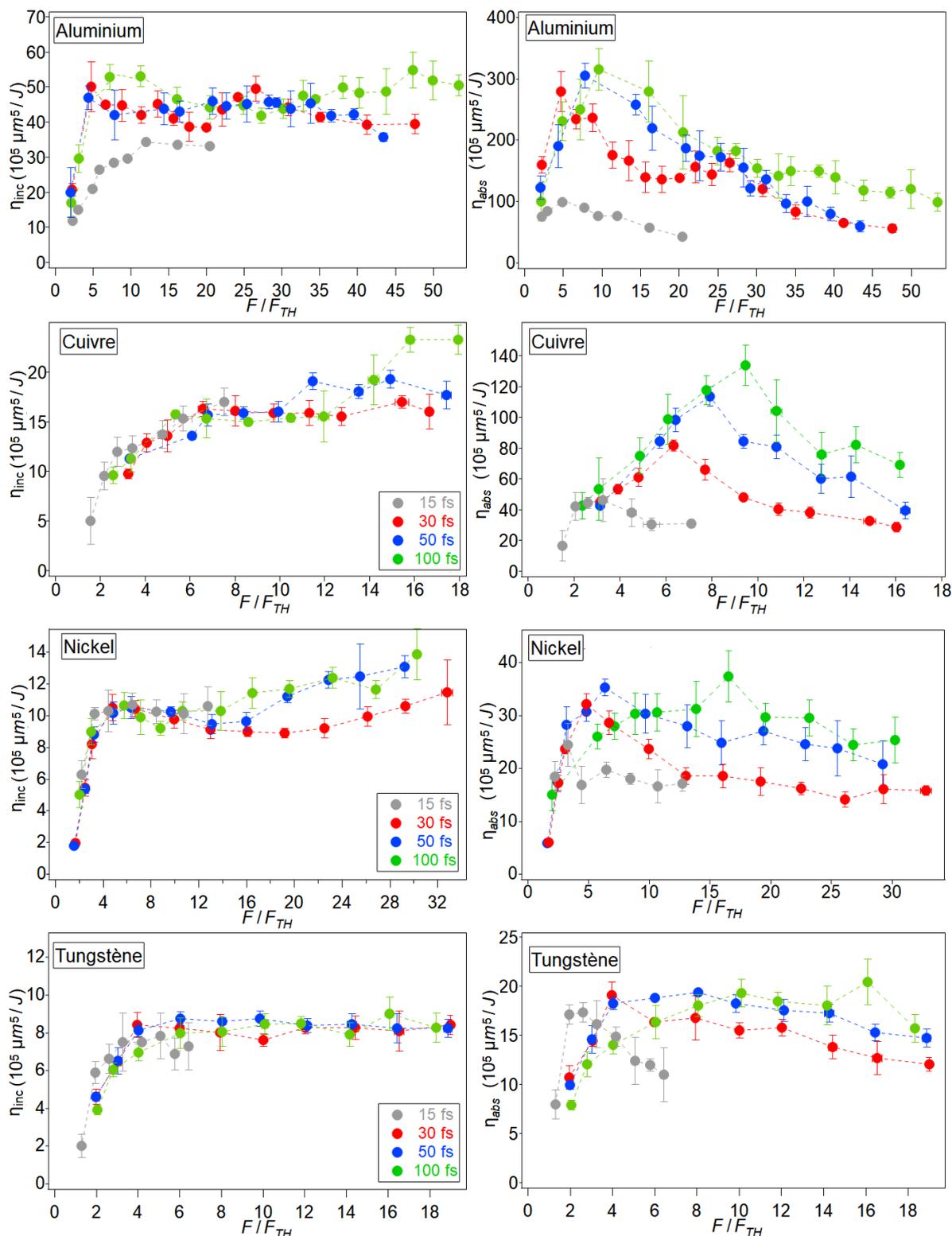


Figure 24 : Paramètre d'efficacité d'ablation : $\eta_{inc} = V_{ablaté}/F_{inc}$ (Gauche) et paramètre $\eta_{abs} : V_{ablaté}/F_{absorbée}$ (Droite) en fonction de la fluence normalisée à la fluence seuil.

Ces deux paramètres apportent des informations importantes pour le développement de procédés technologiques laser sur les métaux. Le volume ablaté est déterminé en utilisant les données morphologiques des cratères d'ablation tracés sur la fig. 23 (obtenues en régime mono-tir) et en faisant l'approximation d'un volume cylindrique

ayant le diamètre et la profondeur du cratère correspondant. La fluence absorbée est déduite des mesures de réflectivité : $F_{\text{abs}} = (1 - R_{\text{mesuré}})F_{\text{inc}}$ (fig 3 et 4). L'évolution des deux paramètres pour les différents métaux est tracée sur la figure 24.

1°) Commentaires sur l'efficacité d'ablation :

Dans les paragraphes suivants une comparaison quantitative pourra être faite entre les expériences ayant été réalisées avec des durées de 30, 50 et 100 fs. En revanche, les mesures à 15 fs ayant été réalisées sur un montage expérimental différent, seule une comparaison qualitative pourra être faite avec les résultats obtenus à cette durée.

Pour les quatre métaux le comportement aux faibles fluences incidentes (inférieures à $6 F/F_{\text{TH}}$) est similaire. L'efficacité augmente fortement en fonction de la fluence incidente. Cette augmentation correspond à la forte augmentation du volume d'ablation, proportionnel au carré du diamètre d'ablation et à la profondeur (tracés sur la fig. 21).

Lorsque la fluence dépasse $6 F/F_{\text{TH}}$ le ratio entre volume ablaté et fluence incidente n'augmente plus. Dans le cas du Tungstène, lorsque cette efficacité maximale a été atteinte elle reste constante sur l'ensemble de la gamme de fluence étudiée, avec une valeur de $\sim 8 \cdot 10^5 \mu\text{m}^5/\text{J}$ pour les trois durées d'impulsion. Pour les trois autres métaux en revanche, on mesure une nouvelle augmentation de l'efficacité d'ablation pour de fortes fluences incidentes ($>35 F/F_{\text{TH}}$ pour Al et $>10 F/F_{\text{TH}}$ pour Cu et Ni). Cette augmentation de l'efficacité d'ablation est liée à l'augmentation de la profondeur d'ablation, comme nous l'avons mesuré sur la figure 21.

Pour mieux comprendre cette évolution, à l'aide des courbes de tendances de profondeurs et de diamètres d'ablation (fig. 21) nous avons calculé l'évolution théorique du volume, puis de l'efficacité d'ablation. Les courbes de tendances ont été calculées pour de faibles fluences en négligeant les effets nonlinéaires dans l'air et la diffusion de l'énergie dans le matériau. L'évolution de cette efficacité théorique, comparée aux résultats expérimentaux, est tracée sur la figure 25 dans le cas du Nickel. Lorsque la fluence incidente est inférieure à $10 F/F_{\text{TH}}$ la courbe de tendance est en bon accord avec les mesures expérimentales. Dans ce cas l'ablation a lieu dans un volume défini par la pénétration énergétique effective, sans diffusion d'énergie. Ensuite, lorsque la fluence dépasse $10 F/F_{\text{TH}}$ l'évolution est différente selon la durée d'impulsion. Pour une durée de 30 fs, les mesures expérimentales restent en bon accord avec la courbe de tendance. En revanche dans le cas de 50 et 100 fs l'efficacité d'ablation réaugmente et a des valeurs supérieures à celles de la courbe de tendance. Pour ces deux durées d'impulsion, une partie de l'énergie est diffusée dans le matériau, entraînant des valeurs de profondeur d'ablation plus importantes. Comme nous l'avons vu dans la partie a, la conductivité thermique est plus importante pour les longues durées d'impulsion, ce qui explique l'efficacité plus importante à forte fluence pour les longues durées d'impulsion.

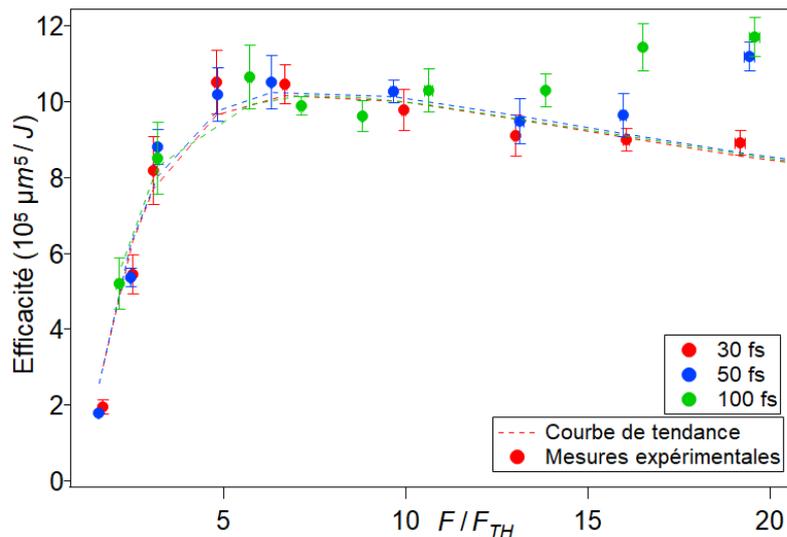


Figure 25 : Evolution de l'efficacité d'ablation mesurée expérimentalement, et de l'efficacité d'ablation calculée à partir des courbes de tendance de la figure 21, dans le cas du Nickel

Ce résultat, obtenu ici dans le cas du Nickel, est aussi valable pour l'Aluminium et le Cuivre, où pour de fortes fluences incidentes l'efficacité est plus importante pour les durées d'impulsion plus grandes.

En régime mono-tir, dans la gamme de fluences étudiées ici, l'utilisation d'impulsions plus courtes ne permet donc pas d'obtenir une meilleure efficacité d'ablation. Dans une gamme de fluence proche du seuil d'ablation l'évolution de l'efficacité est similaire pour les différentes durées d'impulsion, puis lorsque la fluence augmente la profondeur d'ablation et l'efficacité d'ablation sont plus importantes pour les durées d'impulsion plus longues.

2°) Commentaires sur le paramètre η_{abs} :

L'évolution du paramètre η_{abs} , décrivant l'efficacité avec laquelle la fluence absorbée ablate la matière, est tracée sur la figure 24 (droite).

Dans le cas d'Al, Cu et Ni, les courbes η_{abs} ont une évolution qualitative similaire : Proche de la fluence seuil, on mesure une forte augmentation de η_{abs} lorsque la fluence augmente. Le paramètre η_{abs} atteint alors une valeur maximale. Cette valeur est atteinte pour des fluences inférieures aux courtes durées d'impulsion. Par exemple pour Ni, l'efficacité maximale est atteinte à $F/F_{TH} \sim 4,9$ à 30 fs, $F/F_{TH} \sim 6,3$ à 50 fs et $F/F_{TH} \sim 16,1$ à 100 fs. Le paramètre η_{abs} étant lié à la fois au volume et la fluence absorbée, la valeur maximale est atteinte quand le volume atteint une valeur suffisamment importante et que dans le même temps le coefficient d'absorption (1-Réflexivité) a peu varié. L'évolution de la réflectivité est dépendante de la durée d'impulsion, et comme montré dans la partie 3.4, pour ces trois métaux la réflectivité diminue de manière plus importante (et à des fluences inférieures) pour de courtes durées d'impulsion. A une fluence incidente donnée, la fluence absorbée est donc inférieure pour les longues

durées d'impulsion. De plus, le volume d'ablation est plus important pour les longues durées d'impulsion (Fig. 23, profondeur). La combinaison de ces deux facteurs fait que la valeur η_{abs} maximale pour ces trois métaux est supérieure aux longues durées d'impulsion.

Dans le cas du Tungstène, la valeur maximale atteinte par η_{abs} est la même pour les quatre durées d'impulsion ($\sim 20 \cdot 10^5 \mu\text{m}^5/\text{J}$). Ce résultat s'explique par le fait que dans le cas du Tungstène, le volume d'ablation est très proche pour les différentes durées d'impulsion (fig. 23) si l'on exclut les plus hautes fluences pouvant être influencées par les effets non linéaires.

A l'aide des mesures de réflectivité et des mesures de volume d'ablation, les caractéristiques de l'absorption à la fluence optimale (pour laquelle η_{abs} est maximisé) peuvent être obtenues. Pour cela, le volume d'absorption et la valeur d'énergie absorbée sont calculés pour chaque fluence optimale. La densité d'énergie peut alors être calculée, les valeurs obtenues sont inscrites dans le tableau 7.

Métaux		15 fs	30 fs	50 fs	100 fs
Aluminium ($F_{\text{TH}}=0,22$ J/cm^2)	Fluence optimale (J/cm^2)	1,34	1,07	1,9	3,3
	Densité d'énergie absorbée ($\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	84,6	85,1	85,5	83,1
Cuivre ($F_{\text{TH}}=0,64$ J/cm^2)	Fluence optimale (J/cm^2)	2,18	4,27	5,33	6,40
	Densité d'énergie absorbée ($\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	25,9	28,7	25,7	26,3
Nickel ($F_{\text{TH}}=0,33$ J/cm^2)	Fluence optimale (J/cm^2)	1,09	1,60	2,05	5,28
	Densité d'énergie absorbée ($\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	68,3	68,4	69,2	66,21
Tungstène ($F_{\text{TH}}=0,53$ J/cm^2)	Fluence optimale (J/cm^2)	1,72	2,07	4,29	5,13
	Densité d'énergie absorbée ($\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	101	99,1	99,0	99,1

Tableau 7 : Densité d'énergie absorbée à la fluence où η_{abs} est maximal

Quelle que soit la durée d'impulsion, à la fluence pour laquelle η_{abs} est maximisé, on mesure des valeurs de densité d'énergie absorbée similaires pour les quatre durées d'impulsion. Cependant, l'absorption de cette densité d'énergie est atteinte pour des fluences plus faibles aux durées d'impulsion les plus courtes.

Utiliser des impulsions plus courtes permet donc de travailler avec le paramètre η_{abs} maximal pour des fluences incidentes moins importantes réduisant ainsi le budget énergétique pour un procédé d'ablation. Ce paramètre peut être optimisé en utilisant des impulsions de durées plus longues, mais dans ce cas la fluence incidente devra être plus élevée.

3.7 Conclusion

Au cours de chapitre nous avons présenté un ensemble de mesures d'évolution de réflectivité (intégrée durant l'impulsion) en fonction de la fluence incidente. Ces expériences ont été réalisées sur l'Aluminium, le Cuivre, le Nickel et le Tungstène avec des impulsions d'une durée de 15 à 100 fs, soit une gamme de durées peu explorées expérimentalement.

Un premier résultat obtenu est que lorsque les différents métaux étudiés sont irradiés par des impulsions à la fluence seuil d'ablation, la réflectivité mesurée est égale à la réflectivité mesurée au repos. Ce résultat est confirmé pour l'ensemble des durées d'impulsion étudiées, la quantité d'énergie absorbée ($E_{\text{abso}} = (1-R) E_{\text{inc}}$) au seuil est donc la même pour les quatre durées d'impulsion. Pour les métaux interagissant avec des impulsions ultracourtes, le seuil d'ablation est donc dépendant de la quantité d'énergie absorbée et non de la dynamique d'absorption.

Dans le but d'expliquer ce résultat expérimental un ensemble de modèles théoriques a été utilisé: Le modèle à deux températures pour avoir accès à l'évolution des températures électronique et du réseau, un modèle permettant de calculer l'évolution de la fréquence de collision électronique, et le modèle de Drude-Lorentz pour calculer l'évolution de la réflectivité. Dans le cas de l'Aluminium et du Tungstène, les simulations ont permis de bien reproduire les résultats expérimentaux jusqu'à la fluence seuil. L'Aluminium a une configuration électronique proche de celle du modèle de l'électron libre et pour le Tungstène à faible excitation (jusqu'au seuil) les électrons de la bande d ont un impact limité sur l'évolution des propriétés optiques. Les hypothèses prises (Faible modification de la DOS, thermalisation rapide de la population électronique) sont valables pour ces deux métaux. En revanche, dans le cas du Cuivre et du Nickel, la structure électronique doit être prise en compte pour retrouver les résultats expérimentaux. Ces métaux sont caractérisés par la présence de nombreux états électroniques localisés associés à la bande d, proche du niveau de Fermi. Le couplage du laser avec les électrons de la bande d, densément peuplée, entraîne la formation d'une population électronique non-thermique pouvant perdurer plusieurs dizaines de femtosecondes. Cette population non-thermique a une faible fréquence de collision électron-électron, et sa prise en compte limite l'augmentation de la température électronique, et donc la dynamique et l'amplitude de la réponse optique. Grâce à un modèle simplifié, prenant en compte la fréquence de collision des électrons non-thermiques, nous avons pu expliquer les résultats expérimentaux.

Lorsque la fluence est supérieure au seuil d'ablation, on mesure une diminution de la réflectivité. Pour ces fortes excitations, les électrons de la bande d sont rapidement excités vers des niveaux des bandes s/p fortement délocalisés. Le temps de thermalisation de la population électronique devient négligeable, et les caractéristiques électroniques des métaux tendent vers le modèle de l'électron libre. Le modèle de Drude peut alors être utilisé pour modéliser l'évolution de la réflectivité (augmentation de l'absorption) en fonction de la fluence incidente.

Enfin, les caractéristiques des cratères d'ablation (profondeur, diamètre) ont été utilisées pour déterminer l'efficacité d'ablation ($V_{\text{ablaté}}/F_{\text{incidente}}$ et $V_{\text{ablaté}}/F_{\text{absorbée}}$) en fonction de la durée d'impulsion. Il apparaît que l'efficacité maximale en régime monotir est la même pour des impulsions allant de 15 à 100 fs. Dans un objectif d'usinage, l'utilisation d'impulsions ultra-courtes (inférieures à 100 fs) n'apporte donc pas d'avantages expérimentaux.

Bibliographie

1. Z. Lin, L.V. Zhigilei, V. Celli, "Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium", *Phys. Rev. B.* 77 075133 (2008)
2. E. Bevilion, J.P. Colombier, V. Recoules, R. Stoian, "Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium: A first-principles study". *Physical Review B.* 89, 115117 (2014)
3. E. Bévilion, R. Stoian, J.Ph. Colombier, Nonequilibrium optical properties of transition metals upon ultrafast electron heating, *J. Phys.: Condens. Matter* 30, 385401 (2018)
4. S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perel'man, "Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses", *Sov. Phys. JETP* 39 (2), 375-377 (1974)
5. A.D. Rakic, A.B. Djurisic, J.M. Elazar, M.L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices", *Appl. Opt.* 37, 5721 (1998)
6. E.G. Gamaly, A.V. Rode, *Physics of ultra-short laser interaction with matter: From phonon excitation to ultimate transformations (Review)*, *Progress in Quantum Electronics* 37, 215 – 323, (2013)
7. B.Y Mueller, B. Rethfeld, "Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions", *Phys. Rev. B* 87, 035139 (2013)
8. D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids*, Benjamin, New York, USA, (1966)
9. C. Pasquier, P. Blandin, R. Clady, N. Sanner, M. Sentis, O. Utéza, Yu Li, Shen Yan long, "Handling beam propagation in air for nearly 10-fs laser damage experiments", *Opt. Comm.* 355, 230 (2015)
10. M. Minissale, C. Pardanaud, R. Bisson, L. Gallais, "The temperature dependence of optical properties of tungsten in the visible and near-infrared domains: an experimental and theoretical study", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 455601 (2017)
11. H. Zhang, C. Li, E. Bevilion, G. Cheng, J.P. Colombier, R. Stoian, "Ultrafast destructuring of laser-irradiated tungsten: Thermal or nonthermal process", *Phys. Rev. B* 94, 224103, (2016)

12. J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, E. Matthias, "Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals", *Chem. Phys.* 251, 237 - 258 (2000)
13. A. Miotello, R. Kelly, "Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamics critical temperature", *Appl. Phys. A* 69, S67-S73 (1999)
14. C. Cheng, X. Xu, "Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation", *Phys. Rev. B* 72, 165415 (2005)
15. M.E. Povarnitsyn, T.E. Itina, M. Sentis, K. V. Khishenko and P. R. Levashov, "Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals", *Phys. Rev. B, Phys. B*, 75, 235414 (2007)
16. N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, "Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion", *Appl. Phys. A* 73, 199-208 (2001)
17. G. Paltauf and P. E. Dye, "Photomechanical Processes and Effects in Ablation", *Chem. Rev.* 103, 487-518 (2003)
18. L.V. Zhigilei, Z. Lin and D.S. Ivanov, "Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion", *J. Phys. Chem. C*, 113, 11892-11906 (2009)
19. Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition, 2017-2018
20. N.W. Ashcroft and N. D Mermin, "Solid State Physics", Holt-Saunders, New York (1976)
21. Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition, 2017-2018
22. V. Morel, A. Bultel, B.G. Chéron, "The Critical Temperature of Aluminum", *Int. J. Thermophys* 30, 1853-1863, (2009)
23. A.D. Rakhel, A. Kloss and H. Hess, "On the Critical Point of Tungsten", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 23, No. 5, (2002)
24. A. L Horvath, "Critical Temperature of Elements and the Periodic System", *Journal of Chemical Education*, volume 50, number 5, (1973)
25. G.I. Kerley, Equations of State for Be, Ni, W, and Au", Sandia National Laboratories report, SAND2003-3784, (2003)

26. C. Cheng and X. Xu, "Molecular Dynamics Calculation of Critical Point of Nickel", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 28, No. 1, (2007)
27. W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom, J. Bokor, "Electron thermalization in gold", *Phys. Rev. B* 46, 13592 (1992)
28. N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée, "Nonequilibrium electron dynamics in noble metals", *Phys. Rev. B* 61 (24), 16 956 (2000)
29. E. Carpene, "Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two temperature model", *Phys. Rev. B* 74, 024301 (2006)
30. E. Bévilion, J.-Ph. Colombier, V. Recoules, R. Stoian, "First-principles calculations of heat capacities of ultrafast laser-excited electrons in metals", *Applied Surface Science* 336; 79–84 (2015)
31. M. Lisowski, P.A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stahler, C. Gahl, M. Wolf, "Ultrafast dynamics of electrons thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 78, 165 (2004)
32. G.D. Tsibidis, "ultrafast dynamics of non-equilibrium electrons and strain generation under femtosecond laser irradiation of Nickel", *Appl. Phys. A* 124,311 (2018)
33. M. Van Kampen, J. T. Kohlhepp, W. J. M. de Jonge, B. Koopmans, R. Coehoorn, "Subpicosecond electron and phonon dynamics in nickel", *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 6823-6834, (2005)
34. K. Eidmann, J. Meyer ter Vehn, T. Schlegel, and S. Hüller, "Hydrodynamic simulations of subpicosecond laser interaction with solid-density matter". *Phys. Rev. E*, 62(1), 1202-1214 (2000)
35. L. Canova, S. Kourtev, N. Minkovski, A. Jullien, R. Lopez-Martens, O. Albert and S. M. Saitiel, "Efficient generation of cross-polarized femtosecond pulses in cubic crystals with holographic cut orientation," *Appl. Phys. Lett.* 92, 1102 (2008)
36. A. Jullien, S. Kourtev, O. Albert, G. Chériaux, J. Etchepare, N. Minkovski, and S.M. Saitiel, "Highly efficient temporal cleaner for femtosecond pulses based on cross polarized wave generation in a dual crystal scheme," *Appl. Phys. B* 84, 409 (2006)
37. S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Güdde, E. Matthias, "The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals" *Appl. Phys. A* 69 (1999)

38. J.M. Liu, "Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes", *Opt. Lett.* 7, 196 (1982)
39. N. Sanner, O. Utéza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, M. Sentis, "Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation threshold in dielectrics", *Appl. Phys. A* 94, 889-897, (2009)
40. C. Momma, S. Nolte, B.N. Chichkov, F.V. Alvensleben, A. Tünnermann, "Precise laser ablation with ultrashort pulses" ,*Appl. Surf. Sci* 109/110 15–19 (1997)
41. Jeppe Byskov-Nielsen, J-M Savolainen, M.S. Christensen, P. Balling, "Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates", *Appl. Phys. A* 101(2010)
42. S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, and A. Tunnermann, "Ablation of metals by ultrashort laser pulses", *J. Opt. Soc. Am. B*/Vol. 14, No. 10 (1997)
43. B.H. Christensen, K. Vestentoft, P. Balling, "Short-pulse ablation rates and the two-temperature model", *Applied Surface Science* 253 6347–6352 (2007)
44. Jeppe Byskov-Nielsen, J-M Savolainen, M.S. Christensen, P. Balling, "Ultra-short pulse laser ablation of copper, silver and tungsten: experimental data and two-temperature model simulations", *Appl. Phys. A* 103: 447–453 (2011)

Chapitre 4 : Absorption d'une impulsion ultracourte par un matériau diélectrique

Sommaire

4.1 Introduction et objectifs	130
4.2 Mécanismes d'ionisation	131
4.2.1. Photoionisation	131
4.2.2. Mécanismes collisionnels	134
4.2.3. Equation générale d'évolution de la densité	135
4.3 Principe de l'expérience	136
4.3.1. Mesure de l'absorption	136
4.3.2. Normalisation des courbes	137
4.4 Résultats expérimentaux et analyse	139
4.4.1. Résultats généraux	139
4.4.2. Mesure de réflectivité d'un échantillon à faces non parallèles	143
4.4.3. Création d'une population d'électrons libres par ionisation multiphoton	145
4.4.4. Caractéristiques du plasma au seuil d'ablation	159
4.4.5. Evolution de l'absorption au-delà du seuil d'ablation	164
4.5 Conclusion	169

4.1 Introduction et objectifs

Notre étude expérimentale de l'endommagement de cibles diélectriques par impulsions ultracourtes a été jusqu'à présent limitée à des mesures de fluences seuil pour des durées d'impulsions allant de 15 à 100 femtosecondes. Or, au cours de l'absorption d'une impulsion ultracourte par un diélectrique, ses caractéristiques électroniques sont fortement modifiées. Le matériau initialement isolant et transparent évolue vers un plasma d'électrons libres absorbant. L'objectif de ce chapitre est d'étudier le dépôt d'énergie dans les matériaux diélectriques à l'aide d'une expérience de bilan d'énergie. Ainsi, nous aurons accès à l'évolution de la fraction d'énergie absorbée à la fois en fonction de la fluence incidente et de la durée d'impulsion. En effet, lorsque l'intensité de l'impulsion est suffisamment élevée, une partie de l'énergie est absorbée par photoionisation. Puis, les électrons promus dans la bande de conduction peuvent absorber linéairement des photons du laser par Bremsstrahlung Inverse. La population électronique gagne ainsi de l'énergie et un effet d'avalanche par ionisation par impact peut se produire. L'enchaînement de ces processus, à l'échelle temporelle de l'impulsion, va entraîner une chute de la transmission du matériau. De plus, si le plasma d'électrons libres créé par le front de l'impulsion est suffisamment dense (supérieur à la densité critique) une partie de l'énergie va être réfléchi. Au cours des expériences de bilan d'énergie nous mesurerons l'évolution des fractions d'énergie transmise et réfléchi, ce qui nous donnera accès à l'évolution de l'absorption intégrée durant l'impulsion.

A l'aide des mesures obtenues, nous étudierons au cours de ce chapitre les caractéristiques du matériau (densité électronique, volume d'absorption, fréquence de collision électronique) dans différents régimes de fluence incidente. Nous nous concentrerons dans un premier temps sur l'étude de l'absorption dans un régime de faibles fluences incidentes (~ 20 fois inférieures à la fluence seuil), où l'absorption multiphoton est le mécanisme principal dans un matériau restant transparent pendant la majorité de l'impulsion. Nous étudierons ensuite les caractéristiques du plasma d'électrons libres généré pour des fluences de l'ordre de la fluence seuil. Le dispositif expérimental nous permettra de connaître l'énergie absorbée au seuil et d'établir des hypothèses pour décrire le volume d'absorption. Enfin, nous décrirons l'interaction pour des fluences supérieures à la fluence seuil, dans un régime où une partie de l'impulsion interagit avec un plasma ayant une densité d'électrons libres supérieure à la densité critique.

Un rappel théorique sur les principaux mécanismes entrant en jeu dans l'interaction entre un diélectrique et une impulsion ultracourte sera présenté dans la partie 4.2. La partie 4.3 sera consacrée à la description du dispositif expérimental. Les résultats expérimentaux et les analyses seront présentés dans la partie 4.4.

4.2 Mécanismes d'ionisation

4.2.1. Photoionisation

De par leur large bande interdite les matériaux diélectriques sont transparents pour un rayonnement laser centré à 800 nm. Leur bande de conduction étant initialement très peu remplie, le processus d'absorption classique à un photon dans le champ de l'atome par Bremsstrahlung Inverse ne peut avoir lieu efficacement. Lors de l'interaction avec des champs laser suffisamment intense des processus d'absorption non-linéaire entraînent la promotion d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. En fonction des caractéristiques du laser (longueur d'onde, intensité) et du matériau (valeur de la bande interdite) deux mécanismes de photoionisation coexistent :

-L'absorption multiphoton : Les électrons de la bande de valence absorbent simultanément N photons d'énergie $\hbar\omega_1$, \hbar étant la constante de Planck réduite et ω_1 la pulsation laser. Si l'énergie totale absorbée par un électron de la bande de valence ($E=N\hbar\omega_1$) est supérieure à la valeur de la bande interdite il y a photoionisation.

-Ionisation par effet tunnel : Le champ électrique du laser crée une distorsion de la structure de bande et abaisse le potentiel Coulombien qui lie l'électron de valence au noyau. La probabilité d'un franchissement de la bande interdite devient non négligeable, une population d'électrons libres est créée par effet tunnel.

Ces deux phénomènes sont illustrés sur la figure 1 (mécanismes (a) et (b)). Les mécanismes (c) et (d) seront détaillés dans les parties suivantes.

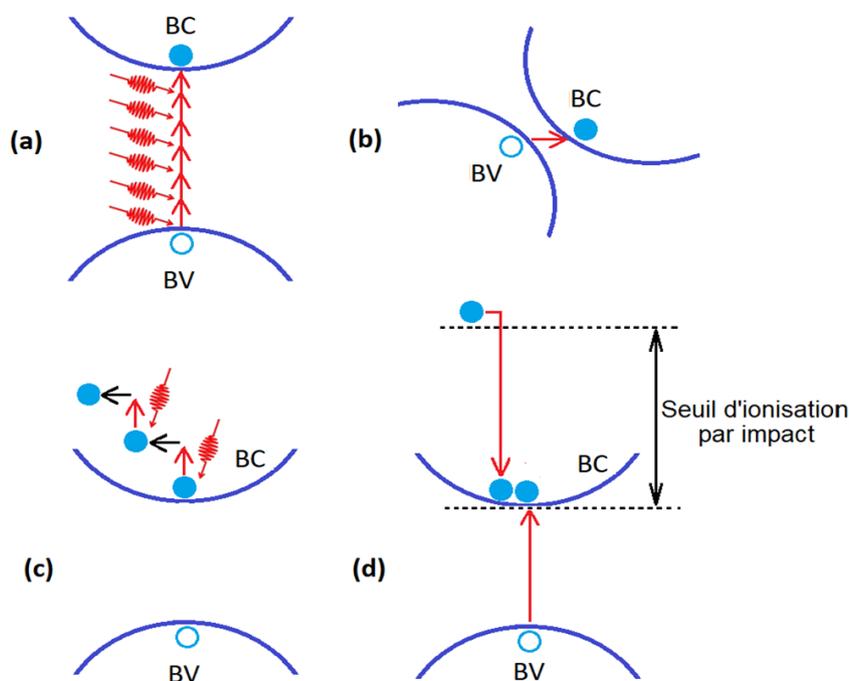


Figure 1 : Mécanismes d'ionisation et d'absorption dans les matériaux diélectriques.

(a) Ionisation Multiphoton, (b) Ionisation par effet tunnel, (c) Absorption par bremsstrahlung inverse, (d) Ionisation par impact.

4.2.1.1. Modèle de Keldysh

Le modèle de Keldysh [1] a permis d'unifier les deux mécanismes d'ionisation dans un même cadre théorique. Selon Keldysh le taux de photoionisation W_{PI} d'un atome isolé soumis à l'action d'un champ électromagnétique s'écrit:

$$W_{PI} = \frac{2\omega_l}{9\pi} \left(\frac{m^* \omega_l}{\hbar \sqrt{\gamma_1}} \right)^{\frac{3}{2}} Q(x, \gamma) \exp(-\pi < x + 1 > \frac{K(\sqrt{\gamma_1}) - \varepsilon(\sqrt{\gamma_1})}{\varepsilon(\sqrt{\gamma_2})}) \quad (1)$$

Où

$$Q = \sqrt{\frac{\pi}{2K(\sqrt{\gamma_2})}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(-n\pi \frac{K(\sqrt{\gamma_1}) - \varepsilon(\sqrt{\gamma_1})}{\varepsilon(\sqrt{\gamma_2})}\right) \phi\left(\sqrt{\frac{\pi^2(2 < x + 1 > - 2x + n)}{2K(\sqrt{\gamma_2})\varepsilon(\sqrt{\gamma_2})}}\right) \right] \quad (2)$$

Dans ces expressions, ω_l désigne la pulsation du laser, \hbar la constante de Planck réduite, $< >$ désigne la partie entière et $x = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta_{BG} \varepsilon(\sqrt{\gamma_2})}{\hbar \omega_l \sqrt{\gamma_1}}$ où Δ_{BG} est la valeur d'énergie de la bande interdite. Les termes K et ε désignent les intégrales elliptiques complètes de premier et second type et ϕ désigne la fonction de Dawson [33]. m^* correspond à la valeur de masse effective (ou masse réduite) de l'électron. La masse effective est dépendante de la structure du matériau, puis de la déformation de la structure de bande induite par l'excitation laser. Pour SiO_2 , on trouve dans la littérature des valeurs différentes pour la masse réduite : $0,5m_e$ [2], $0,64m_e$ [3-5] et $0,86m_e$ [6], m_e étant la masse de l'électron. Dans notre calcul, pour des intensités inférieures au seuil d'ablation nous utiliserons $m^*=0,64m_e$, ce qui permettra d'obtenir un bon accord avec nos résultats expérimentaux dans cette gamme d'intensité. Lorsque l'intensité augmente, la photoionisation entraîne une forte augmentation de la densité électronique dans la bande de conduction, ces électrons peuvent être considérés comme des électrons libres et la valeur de la masse effective tend vers la masse de l'électron m_e .

Dans les équations 1 et 2, on a $\gamma_1 = \frac{\gamma^2}{1+\gamma^2}$ et $\gamma_2 = \frac{1}{1+\gamma^2}$. Où γ est le paramètre d'adiabaticité défini par Keldysh selon l'expression :

$$\gamma = \omega_l \frac{\sqrt{m^* \Delta_{BG}}}{eE} \quad (3)$$

Avec e la charge de l'électron et E l'amplitude du champ électrique. La valeur du paramètre d'adiabaticité permet d'estimer la prédominance de l'un ou l'autre des deux mécanismes de photoionisation, en fonction de l'intensité du champ laser. En effet, l'évolution du taux de photoionisation est dominée par l'ionisation MPI lorsque $\gamma \gg 1$ et l'effet tunnel devient le mécanisme principal lorsque $\gamma \ll 1$.

Le taux de photoionisation et le paramètre d'adiabaticité sont tracés sur la Fig. 2 pour la silice fondue avec une intensité allant de 10^{11} à 10^{15} W/cm² et une longueur d'onde de 800 nm.

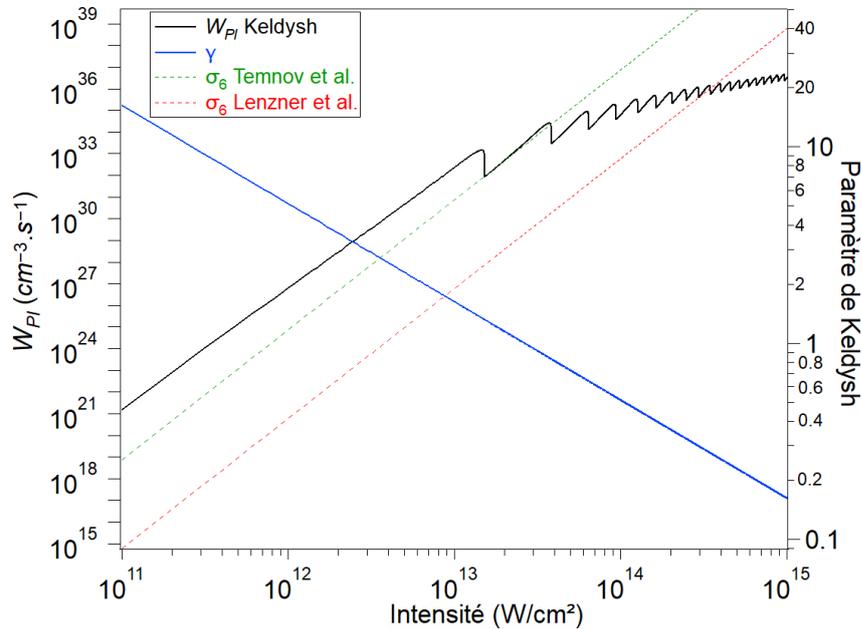


Figure 2 : Taux de photoionisation (W_{PI} , courbe noire, Eq. 1) et paramètre d'adiabaticité (γ , courbe bleue) calculés selon la théorie de Keldysh pour un échantillon de SiO₂ ayant une bande interdite de 8,9 eV (Calcul réalisé avec une valeur de masse réduite de 0,64 [3-5]). L'approximation multiphoton est tracée pour des sections efficaces mesurées par Temnov et al [7] et Lenzner et al [8].

4.2.1.2. Approximations multiphoton et tunnel

Dans la limite où $\gamma \gg 1$, pour des intensités laser modérées ($I < 2 \cdot 10^{13}$ W/cm²), le taux d'ionisation W_{PI} peut être approximé par une description purement multiphoton. Dans ce cas le taux de photoionisation s'écrit :

$$W_{MPI} = \sigma_N I^N \quad (4)$$

Où σ_N est la section efficace multiphoton d'ordre N , I l'intensité laser et N le nombre de photons absorbés. Pour être promu de la bande de valence vers la bande de conduction les électrons doivent absorber au moins $N = \left\langle \frac{\Delta_{BG}}{\hbar\omega_1} + 1 \right\rangle$ photons. Où Δ_{BG} est l'énergie de bande interdite. La bande interdite du Saphir est égale à 8,9-9 eV [31]. Pour un rayonnement laser à 800 nm (1,55 eV), l'absorption à 6 photons est le mécanisme de photoionisation dominant. Pour SiO₂, on trouve dans la littérature des valeurs de bande interdite proche de 9 eV (8,9 eV [9], 9 eV [5,6,32]) ce qui correspondrait également à une absorption de 6 photons pour franchir la bande interdite. Cependant, des mesures

de transmission en fonction de la longueur d'onde fournies par le constructeur indique une valeur de bande interdite proche de $\sim 7,5$ eV. L'absorption de 5 photons serait alors suffisante pour promouvoir un électron dans la bande de conduction. De plus, lors de nos expériences nous utilisons un spectre centré à 800 nm mais ayant une largeur allant de 720 à 860 nm (signal XPW, voir Fig. 1 du chapitre 2). Cette largeur correspond à des photons ayant une énergie entre 1,44 eV et 1,72 eV, il est donc possible que les absorptions multiphoton à 5 ou 7 photons jouent aussi un rôle dans la photoionisation des matériaux. Dans la suite du chapitre nous estimerons l'importance de ces différents canaux d'ionisation multiphoton.

On trouve dans la littérature des valeurs de section efficaces MPI pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur selon la méthode expérimentale utilisée, la gamme d'intensité de l'impulsion et la nature du matériau (Δ_{BG}). Par exemple, pour la silice fondue, Temnov et al. [7] mesurent une section efficace $\sigma_6 = 7,45 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} (\text{cm}^2/\text{W})^6$, Lenzner et al. [8], une section efficace $\sigma_6 = 6,0 \cdot 10^{-52} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} (\text{cm}^2/\text{W})^6$, et Chimier et al. [9] calculent une section efficace en traçant l'asymptote au taux de photoionisation de Keldysh égale à $\sigma_6 = 2,0 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} (\text{cm}^2/\text{W})^6$. L'évolution du taux d'ionisation dans l'approximation MPI pour différentes valeurs de σ_6 est tracée sur la Fig. 2.

Dans la limite où $\gamma \ll 1$, pour de fortes intensités laser ($I > 2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$), le champ électrique entraîne un déplacement des niveaux d'énergie par effet Stark. De ce fait, l'ordre multiphoton nécessaire à l'ionisation MPI augmente, l'effet tunnel devient dominant. Le taux de photoionisation prend alors la forme [1,10] :

$$W_{tunnel} = \frac{2\omega}{9\pi^2} \frac{\Delta_{BG}}{\hbar} \left(\frac{m^* \Delta_{BG}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar\omega}{\gamma \Delta_{BG}} \right)^{5/2} \exp \left(-\frac{\pi \gamma \Delta_{BG}}{2 \hbar\omega} \left(1 - \frac{\gamma^2}{8} \right) \right) \quad (5)$$

Où Δ_{BG} est l'énergie de la bande interdite, \hbar est la constante de Planck, ω est la pulsation du laser et γ le paramètre d'adiabaticité dépendant du champ électrique. Ainsi, l'effet tunnel est plus efficace lors d'interaction avec des impulsions laser ayant une forte intensité et une courte durée. Le champ électrique abaisse alors le puits de potentiel liant les électrons à la bande de valence. Des électrons peuvent passer dans la bande de conduction lors d'un demi-cycle optique.

4.2.2. Mécanismes collisionnels

Lorsque les mécanismes de photoionisation ont créé une population d'électrons libres suffisamment dense, il existe un troisième type de mécanisme d'ionisation appelé mécanisme collisionnel ou ionisation par impact. Les électrons présents dans la bande de conduction suite à la photoionisation peuvent gagner de l'énergie en absorbant successivement plusieurs photons par processus de bremsstrahlung inverse (Fig. 1.(c)). Lorsque ces électrons atteignent une énergie cinétique dépassant environ le double de

l'énergie de bande interdite [11] ils peuvent promouvoir par collision un autre électron de la bande de valence vers la bande de conduction (Fig. 1.(d)). Les deux électrons se retrouvent alors dans le bas de la bande de conduction et peuvent à nouveau absorber des photons linéairement pour ensuite promouvoir d'autres électrons de valence. Ce mécanisme s'appelle l'avalanche électronique.

Stuart et al. [11] proposent une modélisation de l'ionisation par avalanche en faisant l'hypothèse que chaque électron de la bande de conduction induit un électron de valence dès que son énergie dépasse une énergie critique.

Le taux d'ionisation est alors proportionnel à l'intensité et s'écrit :

$$W_{II} = \alpha n_e(t) = \eta I(t)n_e(t) \quad (6)$$

Avec $\eta = \sigma/\Delta_{BG}$, σ étant la section efficace Bremsstrahlung Inverse que l'on peut écrire dans le formalisme de Drude [5,19,24] :

$$\sigma = \frac{k e^2}{\omega_l \epsilon_0 n_0^2 m_e^*} \frac{\tau}{(1 + \omega_l^2 \tau^2)} \quad (7)$$

Où τ est le temps de collision électronique, ω_l désigne la pulsation du laser, ϵ_0 désigne la permittivité du vide, n_0 est l'indice du matériau et $k=2\pi/\lambda$ est le nombre d'onde.

4.2.3. Equation générale d'évolution de la densité

En connaissant les différents mécanismes d'ionisation, il est possible d'écrire l'évolution de la densité d'électrons libres en fonction du temps dans une équation générale [11]. Dans un régime d'intensité dominé par l'ionisation MPI et en considérant la recombinaison des électrons par piégeage électronique pour tenir compte de la spécificité de certains diélectriques (comme SiO₂), on a :

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = \eta I(t)n_e(t) + \sigma_n I(t)^n - \frac{n_e(t)}{\tau_{rec}} \quad (8)$$

Où $I(t)$ est l'intensité laser, n_e la densité d'électrons dans la bande de conduction, η le coefficient d'avalanche, σ_n la section efficace d'ionisation multiphoton d'ordre n .

Le terme $\frac{n_e(t)}{\tau_{rec}}$ correspond au terme de piégeage électronique intrinsèque qui est le mécanisme de recombinaison dominant aux échelles de temps courtes (inférieures à 10 ps) [12] et qui est spécifique à certains matériaux dit « piégeurs » comme la silice fondue. La promotion d'électrons vers la bande de conduction crée des trous pouvant attirer les électrons par la force de Coulomb. La quasi-particule créée par cette recombinaison est appelée exciton. Lorsque le couplage entre l'exciton et les phonons est fort, une déformation du réseau apparaît autour de l'exciton et il se retrouve piégé. On parle alors d'exciton auto-piégé, en anglais Self-Trapped Exciton (STE) [13]. Les STE,

comme les défauts pouvant être présents dans le matériau, sont des niveaux d'énergie intermédiaire dans la bande interdite vers lesquels les électrons de la bande de conduction peuvent se relaxer. La silice fondue est un matériau piègeur, des études ont montré que le temps de relaxation par recombinaison était de 150 à 250 fs [14:16]. Le saphir, qui est un matériau non piègeur, a un temps de recombinaison plus long, de l'ordre de la picoseconde [17]. Pour les deux matériaux le temps de recombinaison vers la bande de valence est supérieur aux durées d'impulsions utilisées (≤ 100 fs). Pour étudier la réponse du matériau pendant l'impulsion nous négligerons donc ce terme.

4.3 Principe de l'expérience

4.3.1. Mesure de l'absorption

Le but de l'expérience est de mesurer l'évolution de l'énergie absorbée par le matériau diélectrique en fonction de la fluence incidente, pour des durées d'impulsion allant de 15 à 100 fs. Pour cela, le montage expérimental présenté en détail dans la Fig. 2 du chapitre 2 a été utilisé. L'ensemble des mesures ont été réalisées en utilisant des impulsions mono-tir dans l'objectif d'éviter tout effet d'incubation. Pour chaque impulsion, les fractions d'énergie incidente, réfléchie et transmise sont mesurées par des photodiodes. Pour déduire les valeurs de réflectivité et de transmission, les signaux mesurés par les photodiodes sont normalisés par le signal incident, on a : $R = E_{\text{réfléchié}}/E_{\text{incidente}}$ et $T = E_{\text{transmise}}/E_{\text{incidente}}$. Au cours de cette expérience seule la réflexion spéculaire est prise en compte, les réflexions diffuses étant négligées. En effet, la faible rugosité des échantillons ($R_a \sim 1$ nm, mesurée au microscope à force atomique) entraîne une valeur de réflectivité diffuse négligeable [18]. De plus, dans son manuscrit de thèse, M. Lebugle [12] a montré que lors de l'interaction entre une impulsion à 30 fs et un échantillon de SiO_2 la fraction d'énergie diffuse en réflexion est inférieure à 0.5 % au repos et ne dépasse pas 2 % à une fluence trois fois supérieure à la fluence seuil. La réflexion diffuse peut donc être négligée sur toute la gamme de fluence étudiée. On peut finalement déduire la fraction d'énergie absorbée par le principe de conservation de l'énergie : $A = 1 - R - T$ ⁹.

Comme nous l'avons précisé au chapitre 2, les expériences à 15 fs ont été réalisées sur un montage différent des expériences à 30, 50 et 100 fs. Cette différence se situe dans la géométrie du faisceau devant passer par un cristal XPW et par les conditions de focalisation utilisant une parabole hors-axe de distance focale plus courte. Au cours de nos expériences, l'intensité du laser peut atteindre $\sim 4 \cdot 10^{14}$ W/cm². Dans ces conditions, la propagation du faisceau dans l'air est affectée par l'effet Kerr (autofocalisation) et par la création d'un plasma avant la cible (défocalisation). L'utilisation d'une parabole hors-

⁹ En toute rigueur, les valeurs mesurées sont les quantités d'énergie réfléchie et transmise. Pour en déduire de manière simple les coefficients R et T, nous ignorons en première approximation les caractéristiques des gradients (de la densité électronique notamment) créés à l'interface lors de l'excitation, ce qui permet de confondre ces deux types de quantité.

axe avec une distance focale effective plus courte permet alors de réduire la sensibilité aux effets non linéaires et de travailler avec un faisceau non perturbé par la propagation dans l'air sur une plus grande gamme de fluence.

De plus, l'énergie du faisceau XPW étant plus faible que le faisceau utilisé dans les autres expériences nous avons décidé d'utiliser cette focalisation différente pour avoir un faisceau avec un rayon sur cible plus petit et donc avoir accès à des fluences plus importantes. Ces conditions de focalisation différentes pourront entraîner des dissimilitudes dans les caractéristiques spatiales du plasma créé et donc dans la comparaison directe des courbes de transmission, réflexion et absorption des deux montages.

4.3.2. Normalisation des courbes

Lorsque l'on irradie un échantillon diélectrique avec des fluences peu élevées, celui-ci reste non absorbant. Dans ce cas, la fraction d'énergie réfléchie mesurée correspond à la réflexion par la face avant et la face arrière de l'échantillon. Pour normaliser les courbes, dans la gamme d'énergie où l'absorption est absente, pour un matériau ayant comme coefficient de réflexion au repos le coefficient de Fresnel R_0 on utilise :

$$\begin{aligned} E_{réfléchie} &= 2 R_0 E_{incidente} \\ E_{transmise} &= (1 - 2R_0) E_{incidente} \end{aligned} \quad (9)$$

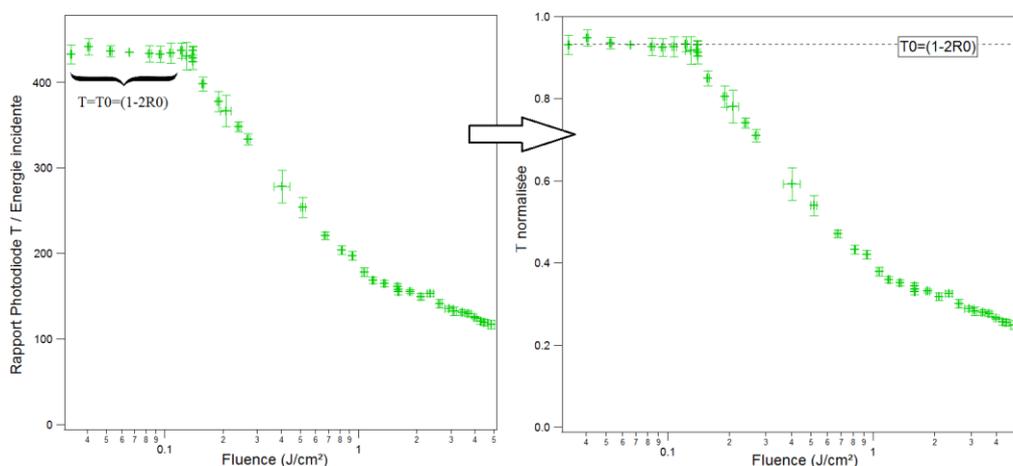


Figure 3 : Exemple de normalisation de la transmission sur un échantillon de SiO_2 (impulsion de 100 fs).

A l'aide du faisceau de la ligne 5.a (collimaté, impulsion de 30 fs, très faible énergie incidente), la valeur du coefficient de réflexion des deux faces a été mesurée au repos pour les échantillons de silice fondue et de saphir. On retrouve dans les deux cas des valeurs proches du coefficient de Fresnel au repos avec pour SiO_2 : $2R_0=0.065 \pm 0.012$ et pour Al_2O_3 : $2R_0=0.140 \pm 0.012$. Dans les résultats présentés par la suite nous utiliserons ces valeurs de coefficient de Fresnel mesurées au repos pour calibrer l'évolution des fractions d'énergie transmise et réfléchie (Cf. Eq. 9).

L'augmentation de l'énergie incidente, au-dessus de l'énergie minimale nécessaire à l'ionisation, entraîne la formation d'un plasma d'électrons libres qui absorbe une partie de l'impulsion. De ce fait, la contribution de la face arrière mesurée par la photodiode en réflexion diminue lorsque l'énergie incidente augmente. La figure 4 présente les différentes composantes des réflexions internes dans un matériau diélectrique.

	SiO₂	Al₂O₃
Calibration Eq. 9: $R_{mes}=2R_0$	0,065	0,140
Calibration Eq. 9: $T_{mes}=1-2R_0$	0,935	0,860

Tableau 1 : Valeurs des coefficients de calibration

Initialement les coefficients d'absorption A_1 et A_2 sont nuls, il n'y a pas d'absorption. R_{av} et R_{arr} sont alors égaux aux coefficients de Fresnel au repos R_0 .

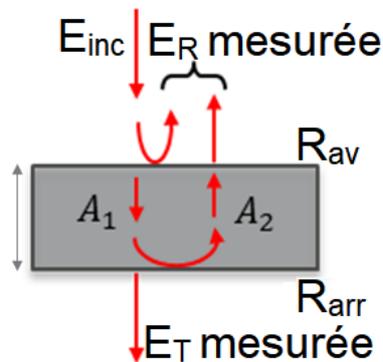


Figure 4 : Représentation des réflexions internes du matériau étudié. R_{av} est le coefficient de réflexion de la face avant et R_{arr} le coefficient de réflexion de la face arrière. A_1 et A_2 sont les coefficients d'absorption du matériau avant et après réflexion sur la face arrière.

L'énergie mesurée sur la photodiode en réflexion est égale à E_R mesurée.

Au cours de nos expériences de bilan d'énergie, l'évolution de la fraction d'énergie réfléchiée peut donc être influencée par deux phénomènes. En effet, la réflectivité totale mesurée peut diminuer suite à l'augmentation des coefficients d'absorption A_1 et A_2 , ainsi qu'à l'écrantage par le plasma A_2 d'une partie du faisceau ayant été réfléchiée par la face arrière. Ces phénomènes entraînent la diminution de la contribution de la face arrière. Dans le même temps, la création d'un plasma dense sur la face avant de l'échantillon peut modifier la valeur de R_{av} , positivement ou négativement selon la nature du plasma (densité et fréquence de collision électronique). La mesure de la fraction d'énergie réfléchiée totale ne permet pas a priori de différencier l'influence de ces deux contributions. Pour obtenir des informations complémentaires et pouvoir distinguer le rôle de la contribution des deux faces dans l'évolution de $R_{mesuré}$ nous avons réalisé une expérience complémentaire. L'évolution de la réflectivité d'un échantillon n'ayant pas deux faces parallèles (échantillon prismatique) a été obtenue, permettant ainsi de supprimer la contribution de la face arrière, même aux plus faibles fluences incidentes. Les résultats de cette expérience seront présentés dans la partie 4.4.2.

4.4 Résultats expérimentaux et analyse

4.4.1. Résultats généraux

L'évolution des fractions d'énergie absorbée, transmise et réfléchi en fonction de la fluence incidente est présentée sur les figures 5 (SiO_2) et 6 (Al_2O_3) pour des durées d'impulsion de 15, 30, 50 et 100 fs.

Pour des fluences incidentes faibles, les deux matériaux gardent leurs caractéristiques au repos : Une absorption nulle et des coefficients de transmission et de réflexion égaux aux coefficients de Fresnel. Ensuite, lorsque la fluence augmente on mesure une chute de la transmission et de la réflexion signifiant le déclenchement de l'absorption. Contrairement aux durées d'impulsions plus longues où le déclenchement de l'absorption a lieu proche de la fluence seuil (impulsion de 500 fs [22]), on mesure ici une absorption non-nulle pour des fluences 25 à 35 fois inférieures au seuil d'ablation. L'intensité du laser incident à partir de laquelle on mesure l'initiation de l'absorption se situe entre 2,7 et 4,0 10^{12} W/cm² (selon la durée d'impulsion) pour SiO_2 et entre 1,5 et 3,7 10^{12} W/cm² pour Al_2O_3 . Pour ces valeurs d'intensité, le paramètre d'adiabaticité de Keldysh varie entre $\sim 2,5$ et $\sim 4,0$ (Fig. 2). Selon le formalisme de Keldysh, dans cette gamme d'intensité le mécanisme de photoionisation dominant est donc l'ionisation multiphoton. A fluence équivalente l'intensité est plus importante pour les durées d'impulsion plus courtes. De ce fait, on observe un déclenchement de l'absorption pour des fluences plus faibles aux courtes durées d'impulsion. Notamment entre 30 fs et 100 fs où la mesure est réalisée sur le même montage expérimental.

Pour des fluences incidentes plus élevées, une augmentation de l'absorption est mesurée. À une fluence incidente donnée, le coefficient d'absorption mesuré est plus important aux faibles durées d'impulsions. Le front de l'impulsion crée une population d'électrons libres par photoionisation. Ces électrons peuvent ensuite absorber une partie de la fin de l'impulsion (par Bremsstrahlung Inverse) entraînant une chute de la transmission et masquant progressivement la réflexion provenant de la face arrière. L'évolution de l'absorption est donc liée à la dynamique de création de la population d'électrons libres, dépendant de l'intensité de l'impulsion. C'est pour cela qu'à fluence équivalente, on mesure une valeur d'absorption supérieure aux faibles durées d'impulsion. Par exemple pour l'échantillon de saphir, à une fluence incidente de 1 J/cm² le coefficient d'absorption est de 0,75 à 15 fs, de 0,62 à 30 fs et de 0,50 à 100 fs. La géométrie différente des montages A et B peut avoir une influence sur ces valeurs. Cependant, les expériences de 30 fs à 100 fs sont réalisées dans les mêmes conditions, la comparaison entre ces durées d'impulsions n'est donc pas influencée par des montages expérimentaux différents.

Pour des fluences égales aux fluences seuil d'ablation le coefficient d'absorption a atteint sa valeur maximale, au-delà de cette fluence la valeur de l'absorption sature. La connaissance du coefficient d'absorption aux fluences seuils permet d'obtenir la valeur de fluence absorbée (Fig. 7).

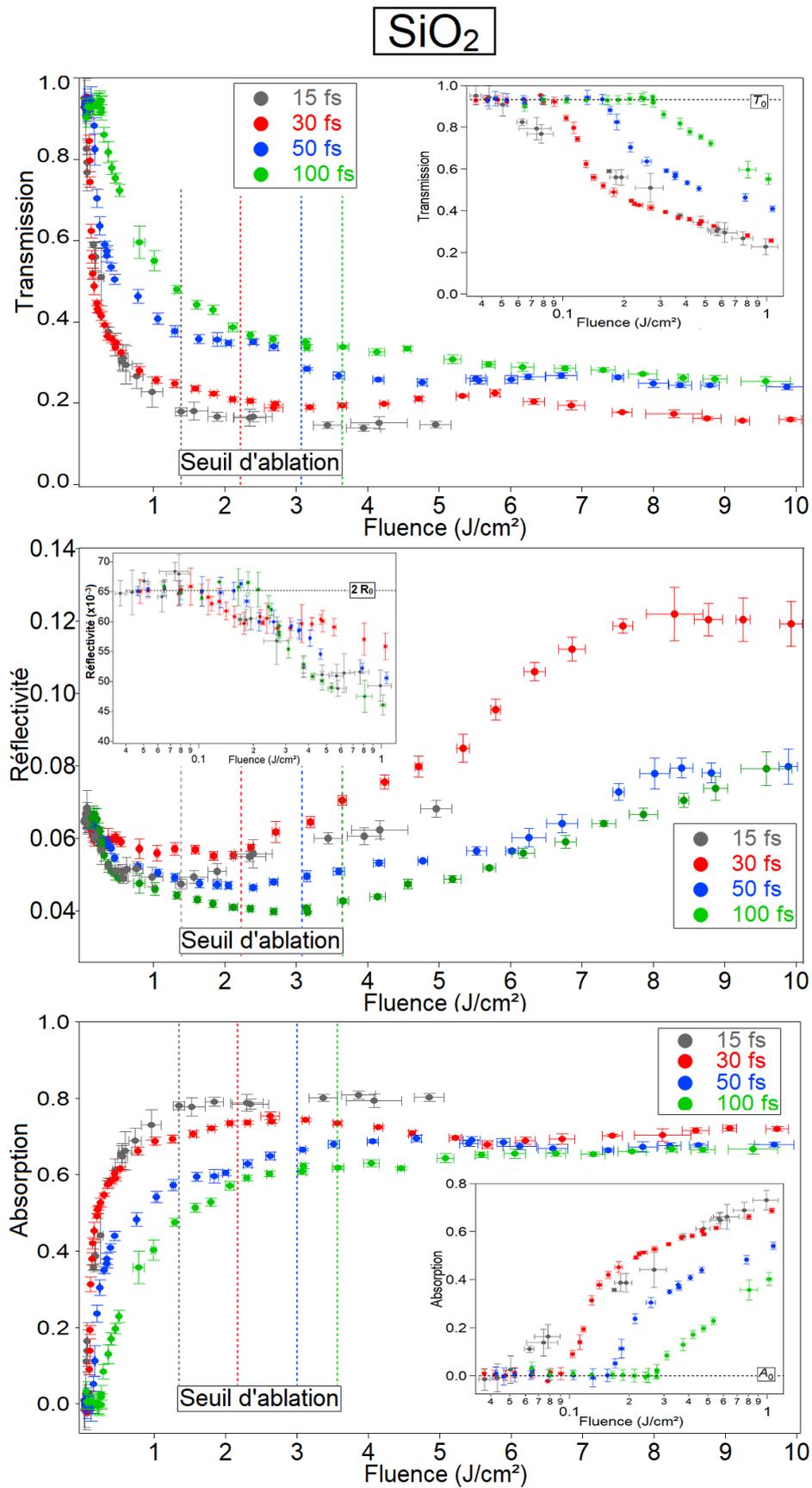


Figure 5 : Echantillon de SiO₂. Evolution de la transmission, de la réflectivité et de l'absorption en fonction de la fluence incidente pour les 4 durées d'impulsion. Les lignes pointillées verticales correspondent aux fluences seuil d'ablation.

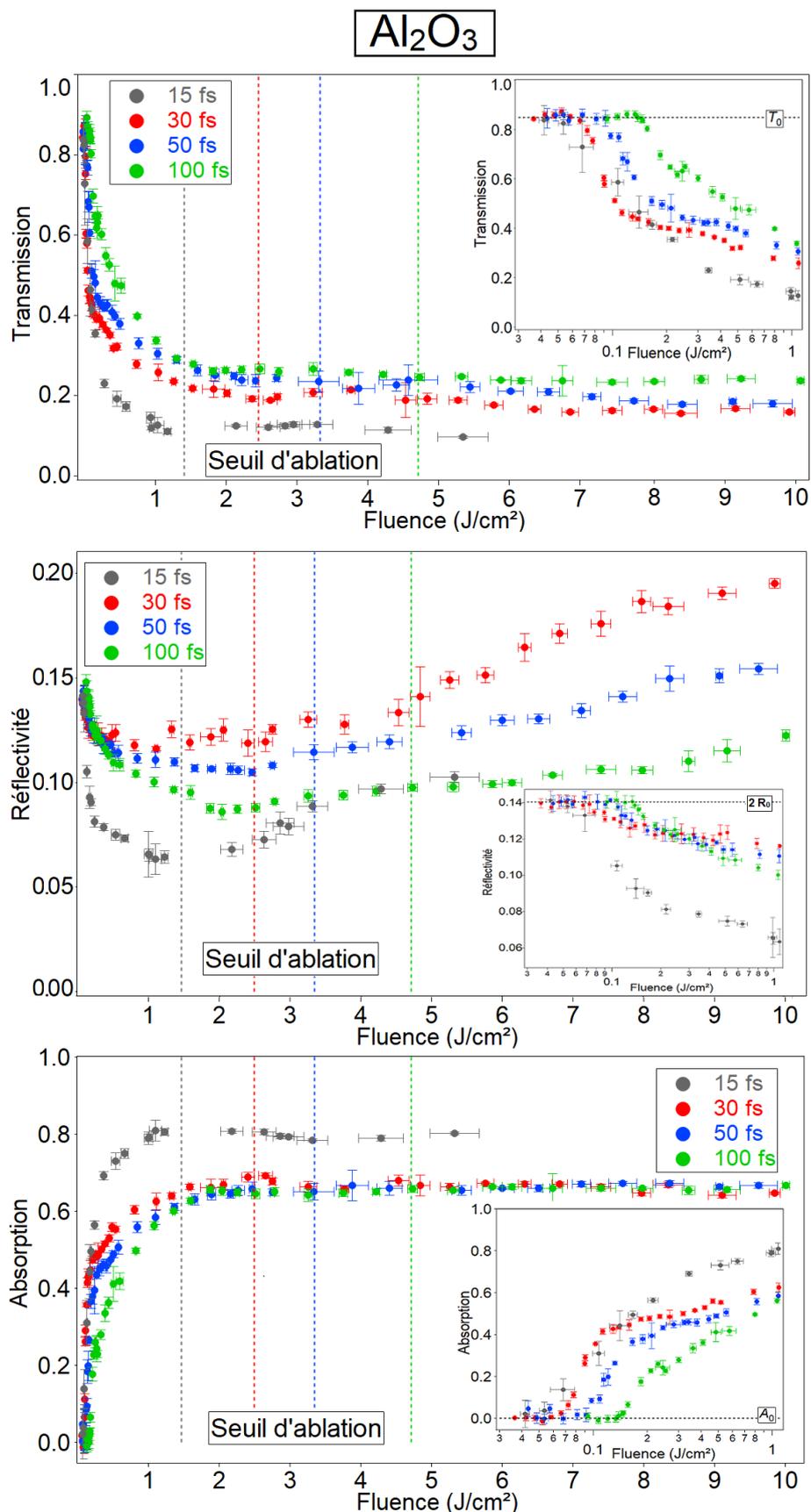


Figure 6 : Echantillon d'Al₂O₃. Evolution de la transmission, de la réflectivité et de l'absorption en fonction de la fluence incidente pour les 4 durées d'impulsion. Les lignes pointillées verticales correspondent aux fluences seuil d'ablation.

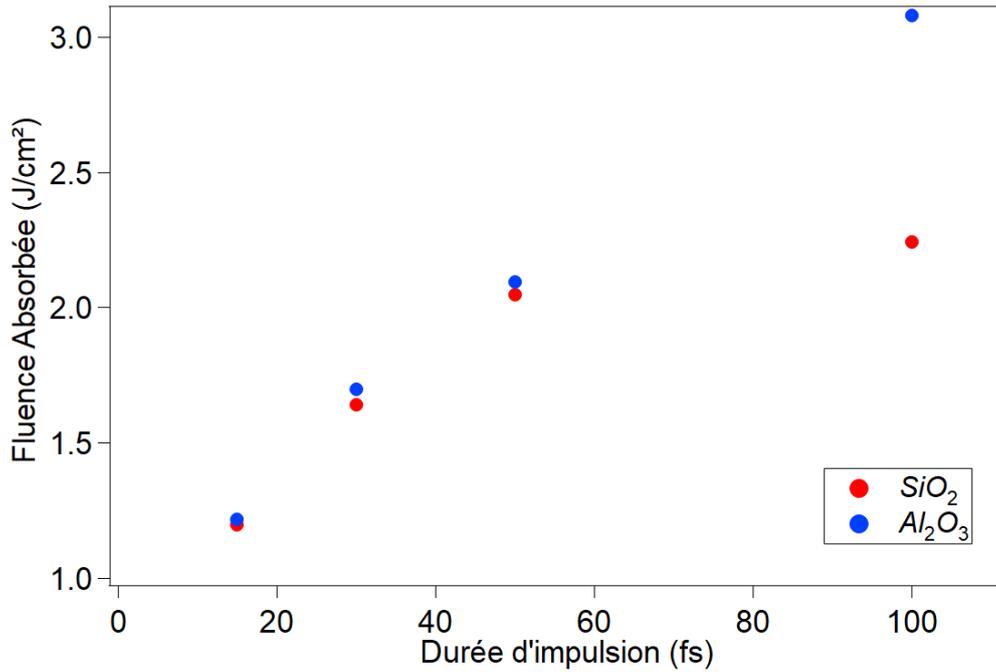


Figure 7 : Evolution de la fluence absorbée au seuil d'ablation en fonction de la durée d'impulsion.

Pour les deux matériaux, lorsque la durée d'impulsion augmente, la valeur de fluence absorbée au seuil augmente aussi. L'ablation n'est donc pas seulement liée à la valeur absolue d'énergie absorbée, mais aussi à la dynamique de l'absorption et de la promotion d'électrons dans la bande de conduction. Sur la fig. 8, on trace grâce au modèle de Drude-Lorentz l'évolution de la réflectivité et de l'épaisseur de peau d'un échantillon de SiO₂ en fonction de la densité électronique. Plus la densité électronique est importante plus l'épaisseur de peau se réduit, entraînant une diminution du volume d'absorption. Dans la partie 4.4.4, l'étude des caractéristiques du plasma d'électrons libres généré à la fluence seuil nous permettra d'estimer le volume d'absorption et d'en déduire la densité d'énergie absorbée à chaque durée d'impulsion.

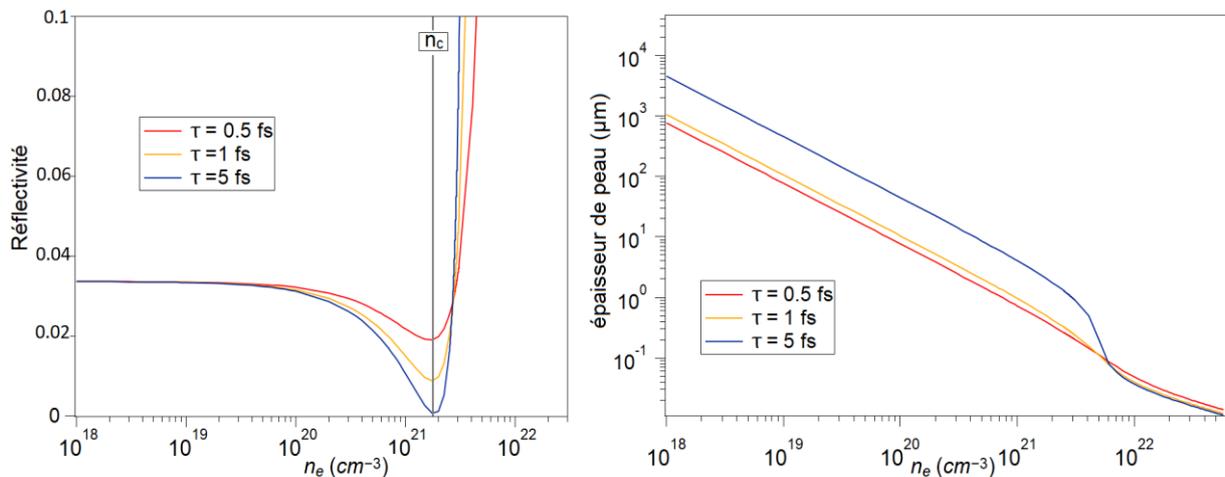


Figure 8 : Evolution de la réflectivité et de l'épaisseur de peau en fonction de la densité électronique, pour différents temps de collision électronique (SiO₂).

Pour les valeurs de fluence incidente à partir desquelles on mesure une augmentation de l'absorption, on mesure aussi pour toutes les durées d'impulsions une baisse de la réflectivité. Pour des durées allant de 30 à 100 fs cette chute est plus importante pour les longues durées d'impulsions. Cette évolution de la réflectivité totale mesurée peut être liée à une baisse de la contribution de la face arrière des échantillons lorsque l'absorption augmente. Cependant, il est aussi possible que cette baisse soit liée à une augmentation de la densité électronique du plasma créé au niveau de la face avant. Sur la fig. 8 on calcule en effet une baisse de la réflectivité pour des densités électroniques proches de la densité critique. Ainsi, à ce stade nous ne pouvons pas déterminer de manière définitive la cause de l'évolution de la réflectivité mesurée. Pour cela, nous avons réalisé une expérience complémentaire sur un échantillon ayant des faces non parallèles, permettant d'éliminer la contribution de la face arrière de la mesure. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la partie suivante (4.4.2).

Lorsque la fluence incidente continue d'augmenter et dépasse le seuil d'ablation on mesure une augmentation de la réflectivité totale (provenant potentiellement des deux faces) des échantillons. Cette augmentation va au-delà de la valeur de réflectivité au repos. Cela signifie que la densité électronique du plasma a dépassé la densité critique avant la fin de l'impulsion. Une partie de l'impulsion interagit donc avec un plasma sur-dense et est réfléchi (Fig. 8). Ce phénomène, appelé miroir plasma, est dépendant de la dynamique d'ionisation. Il est plus prononcé aux courtes durées d'impulsions où la densité critique est atteinte plus rapidement au cours de l'impulsion et où une plus grande fraction d'énergie est donc réfléchi. On mesure par exemple, pour une fluence incidente de 8 J/cm^2 sur SiO_2 , une réflectivité égale à 0,12 pour une impulsion de 30 fs et une réflectivité de 0,06 pour une impulsion de 100 fs.

Concernant la comparaison entre les deux matériaux, à ce stade un comportement globalement similaire est mesuré : Une chute de la transmission et de la réflexion jusqu'au seuil, puis une augmentation de la réflexion pour des fluences supérieures au seuil d'ablation. A une durée d'impulsion donnée, le déclenchement de l'absorption est mesuré pour des fluences incidentes inférieures dans le cas du Saphir. Ce résultat suggère une section efficace MPI supérieure pour Al_2O_3 .

Comme nous l'avons vu sur la figure 7, l'énergie absorbée au seuil est systématiquement supérieure dans le cas du Saphir. Ce résultat est en bon accord avec les caractéristiques thermophysiques du saphir qui sont plus élevées que celles de la silice fondue (température d'évaporation, énergie de rupture des liaisons, énergie de cohésion).

4.4.2. Mesure de réflectivité d'un échantillon à faces non parallèles

Le but de cette expérience est de pouvoir discriminer les mécanismes responsables de l'évolution de la réflectivité de l'échantillon présentée dans les figures 5 et 6. En particulier pour des fluences inférieures à la fluence seuil où l'on mesure une baisse de

réflectivité pouvant être liée à une baisse de la contribution de la face arrière suite à l'absorption d'une partie de l'impulsion ou bien à une baisse de la réflectivité de la face avant suite à l'augmentation de la densité électronique.

Nous avons donc réalisé une expérience complémentaire de mesure de réflectivité en fonction de la fluence incidente avec un échantillon prismatique, c'est-à-dire ayant une face arrière n'étant pas parallèle à la face avant. Ainsi, contrairement aux échantillons avec les faces parallèles que nous avons utilisés dans les expériences précédentes, l'énergie réfléchie mesurée sur la photodiode correspondra seulement à l'énergie réfléchie par la face avant. La contribution de la face arrière sera réfléchie avec un certain angle et ne sera donc pas collectée par la photodiode. Cette expérience a été réalisée sur un échantillon de SiO_2 irradié par une impulsion de 30 fs.

En préambule à cette expérience nous avons vérifié qu'avec ce nouvel échantillon nous ne collectons que la réflectivité de la face avant, sans contribution de la face arrière. Pour cela, dans un premier temps l'échantillon avec les faces parallèles a été positionné puis irradié par une impulsion avec une fluence faible, dans une gamme où aucune absorption n'est mesurée. Nous avons ainsi vérifié que sur la photodiode collectant le signal réfléchi nous mesurons une énergie correspondant à la réflexion des deux faces soit : $E_r = 2 R_0 E_{\text{inc}}$ où R_0 est le coefficient de Fresnel. Cette mesure a aussi été réalisée avec un wattmètre, permettant une mesure directe de l'énergie. Les résultats sont en bon accord avec les mesures de la photodiode. L'échantillon prismatique a été ensuite positionné dans la même configuration que l'échantillon à faces parallèles. Nous avons alors vérifié que le signal collecté correspondait bien à $E_r = R_0 E_{\text{inc}}$ ce qui signifie que seul le signal de la face avant a été mesuré. L'évolution de la réflectivité en fonction de la fluence incidente est tracée sur la figure 9 pour une impulsion de 30 fs.

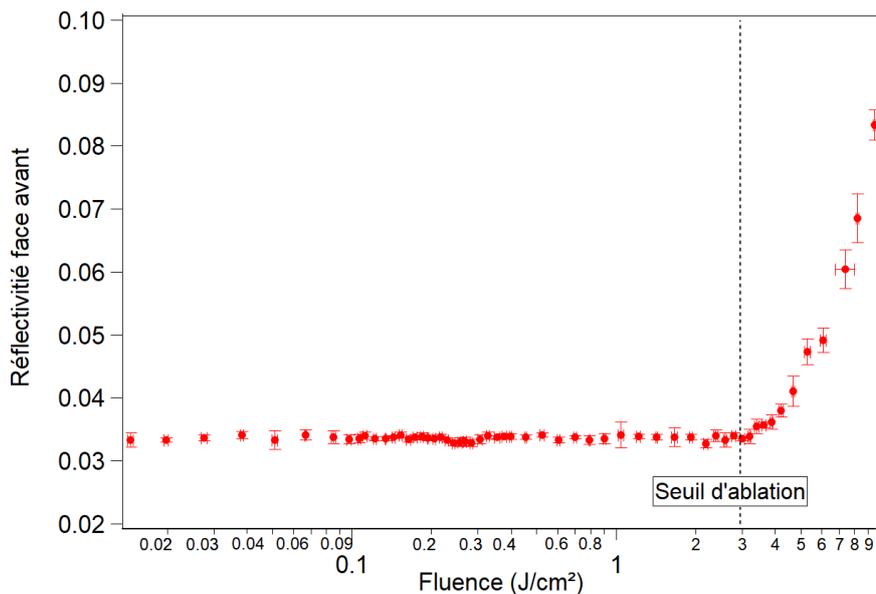


Figure 9 : Évolution de la réflectivité de la face avant d'un échantillon de SiO_2 irradié par une impulsion de 30 fs.

L'évolution de la réflectivité a été normalisée en prenant en compte le fait que pour des fluences inférieures à celles pour lesquelles on mesure de l'absorption ($F < 0,1 \text{ J/cm}^2$ pour SiO_2 à 30 fs) la réflectivité était égale au coefficient de Fresnel soit $R_0 \sim 0.033$.

Compte tenu du rapport signal/bruit de l'expérience et des fluctuations du signal collecté, aucune variation significative (mesurable) du signal n'a été mesurée pour des fluences inférieures à la fluence seuil. Il n'est certes pas exclu que des variations puissent exister mais elles sont très faibles et inaccessibles à la sensibilité de notre montage expérimental. Pour des fluences inférieures au seuil, le plasma généré n'est donc pas suffisamment dense pour induire une augmentation de la réflectivité de la face avant (fig. 8). Cela signifie donc que la diminution de réflectivité mesurée sur des échantillons avec faces parallèles (Fig. 5 & 6) est liée à une diminution de la contribution du signal réfléchi par la face arrière lorsque l'absorption augmente.

Dans la suite du chapitre nous utiliserons les données obtenues (Fig. 5 et Fig. 6) pour caractériser en détail l'interaction. Nous nous concentrerons en particulier sur trois niveaux de fluences incidentes : Le déclenchement de l'absorption, l'interaction à la fluence seuil, et l'évolution du plasma lorsque l'on dépasse le seuil d'ablation.

4.4.3. Création d'une population d'électrons libres par ionisation multiphoton

4.4.3.1. Evolution de l'absorption en I^6

Pour vérifier que l'ionisation multiphoton d'ordre 6 est bien le mécanisme d'absorption dominant aux faibles fluences incidentes, une première estimation peut être réalisée. Selon l'équation 4, dans un régime purement MPI l'absorption doit évoluer en fonction de I^N , I étant l'intensité du laser et N le nombre de photons absorbés simultanément. On trace donc l'évolution de l'absorption en fonction de l'énergie incidente en échelle logarithmique. Avec la méthode des moindres carrés, une courbe de tendance linéaire reproduisant l'évolution expérimentale de l'absorption aux faibles énergies est ensuite tracée (Fig. 10). Le coefficient directeur de cette courbe est indiqué pour chaque expérience sur la figure 10. En plus de cette courbe de tendance où le coefficient directeur est libre, nous avons tracé deux autres courbes de tendance en fixant le coefficient directeur à 5 et à 7 (droites en pointillés).

Pour l'ensemble des expériences, et pour les deux matériaux, on obtient des courbes de tendance ayant un coefficient directeur proche de 6. Ce résultat confirme le déclenchement de l'absorption par ionisation multiphoton d'ordre 6, ce qui est un résultat en bon accord avec le modèle de Keldysh. Les courbes de tendance avec un coefficient directeur fixé à 5 ou à 7 sont en partie en accord avec les données expérimentales. Même si l'absorption à 6 photons est le canal d'absorption dominant dans ce régime, il est donc possible qu'une partie de l'énergie soit absorbée par absorption de 5 à 7 photons, le spectre du laser étant large (1,44-1,72 eV).

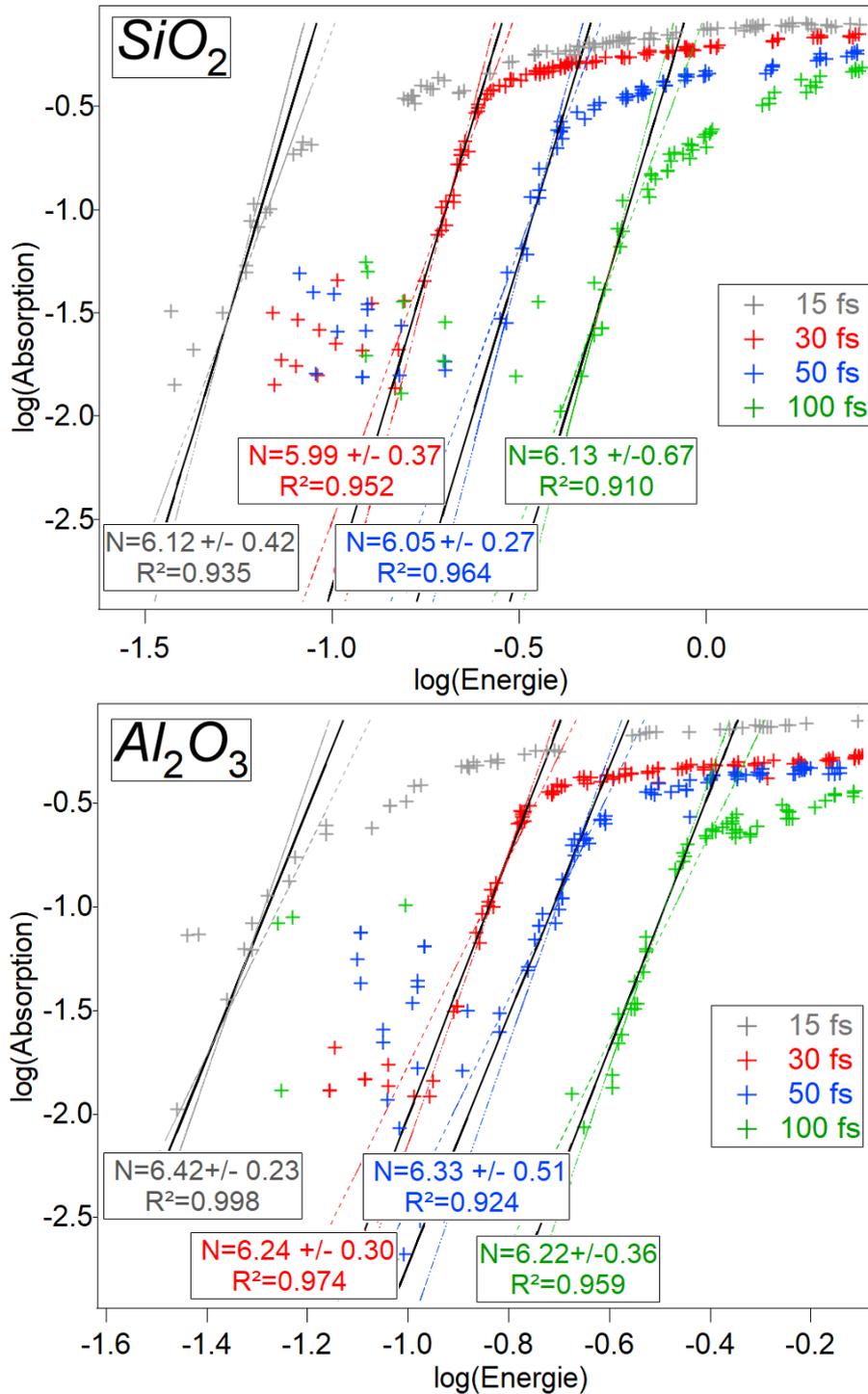


Figure 10 : Évolution de l'absorption en I^6 aux faibles énergies incidentes (les droites noires sont des courbes de tendance).

Dans le but d'approfondir cette étude, nous avons développé une simulation permettant de calculer l'évolution de l'absorption dans un régime où l'ionisation MPI est le seul mécanisme d'ionisation. Nous pourrions ainsi obtenir les valeurs de section efficace multiphoton en comparant le calcul aux résultats expérimentaux.

4.4.3.2. Modélisation de l'absorption multiphoton

Le but de cette simulation est de reproduire l'évolution de l'absorption, pour de faibles énergies incidentes, dans un régime purement MPI. Pour cela nous avons fait deux approximations : (1) Dans cette gamme d'énergie, le matériau reste transparent durant toute la durée de l'impulsion, on négligera donc toute possible variation des propriétés du matériau ou toute déplétion du faisceau. (2) L'ionisation multiphoton est la seule source de création d'électrons libres.

On considère dans notre calcul le profil spatial de l'impulsion (plan perpendiculaire à l'axe de propagation), son profil temporel, et la propagation de l'impulsion dans toute l'épaisseur du matériau. L'intensité du faisceau s'écrit en fonction du temps t et de la position r (dans un plan perpendiculaire à l'axe de propagation) :

$$I(r, t) = I_{max} e^{-2\left(\frac{r}{\omega_0}\right)^2} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2} \quad (10)$$

Où ω_0 est le waist du faisceau à $1/e^2$ et τ est la durée d'impulsion. On définit la fluence max $F_{max} = \frac{2E}{\pi\omega_0^2}$ en J/cm^2 et la puissance max $P_{max} = \frac{E}{\tau} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}}$ en Watt. L'intensité au centre du faisceau, au temps $t=0$ est alors égale à :

$$I_{max} = \frac{F_{max} P_{max}}{E} \quad (11)$$

L'évolution de l'intensité au cours du temps est discrétisée en prenant un pas de 2 fs, sur une gamme de temps allant de $-\tau$ à $+\tau$. L'intensité à chaque pas temporel t est égale à la moyenne entre $I(t)$ et $I(t+2fs)$. Une durée d'impulsion de 2 fs est équivalente à une impulsion ayant une longueur de $\sim 0,6 \mu m$. Pour l'évolution spatiale de l'intensité selon l'axe de propagation (z) le pas de discrétisation est donc fixé à $0,6 \mu m$. À chaque pas selon l'axe z , le rayon du faisceau évolue selon la formule de propagation des faisceaux Gaussiens :

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{n_1 Z_R}\right)^2} \quad (12)$$

Où $Z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ est la zone de Rayleigh dans le vide, λ est la longueur d'onde du laser (800 nm) et n_1 est l'indice de réfraction du matériau. On obtient finalement une matrice donnant les valeurs de l'intensité dans les trois dimensions de l'espace (plan transverse et axe de propagation) sur toute l'épaisseur du matériau et pour chaque pas temporel entre $-\tau$ et $+\tau$.

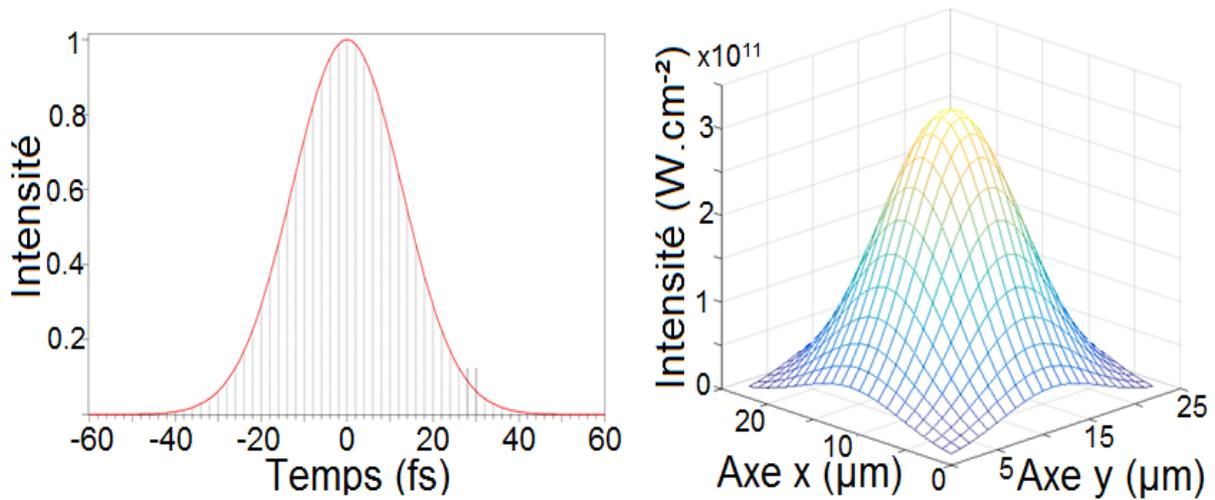


Figure 11 : Evolution temporelle d'une impulsion de 30 fs (Gauche). Profil d'intensité à la surface du matériau au temps t=0 (Droite).

En connaissant les valeurs d'intensité en tout point du temps et de l'espace dans le matériau (Fig. 11), on peut en déduire la valeur de l'énergie absorbée par absorption multiphoton. L'équation 4 permet de calculer la densité d'électrons promus dans la bande de conduction par ionisation MPI. En ayant calculé cette densité d'électrons libres on peut ensuite calculer l'énergie absorbée grâce à la formule :

$$E_{\text{abs,MPI}} = N_{\text{ph}} \frac{hc}{\lambda} \quad (13)$$

Où N_{ph} est le nombre de photon absorbés (=6 Nombre d'électrons), h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde. Les formules 10 à 13 ont été utilisées pour simuler l'évolution de l'absorption dans un régime purement MPI. Le paramètre libre de notre calcul est la section efficace multiphoton d'ordre 6 (σ_6) que nous avons choisie pour obtenir le meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

a. Résultats pour SiO₂

La comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation pour l'échantillon de silice fondue, aux 4 durées d'impulsion, est présentée sur la figure 12. Pour les 4 durées d'impulsion un bon accord entre expériences et simulation est trouvé pour la même valeur de section efficace $\sigma_6 = 4,05 \cdot 10^{-69} \left(s^{-1} \left(\frac{cm^2}{W} \right)^6 \right)$. Dans la littérature, Chimier [9] et Peñano [23] rapportent une valeur de $\sigma_6 = 3,0 \cdot 10^{-70} \left(s^{-1} \left(\frac{cm^2}{W} \right)^6 \right)$ et Sudrie [5] une valeur de $\sigma_6 = 9,8 \cdot 10^{-70} \left(s^{-1} \left(\frac{cm^2}{W} \right)^6 \right)$ en utilisant le calcul de taux de photoionisation proposé par Keldysh [1]. Expérimentalement, Temnov [7] mesure par

interférométrie spectrale une valeur de $1,13 \cdot 10^{-70} \left(s^{-1} \left(\frac{cm^2}{W} \right)^6 \right)$. Lenzner [8] mesure expérimentalement $\sigma_6 = 2,79 \cdot 10^{-74} \left(s^{-1} \left(\frac{cm^2}{W} \right)^6 \right)$.

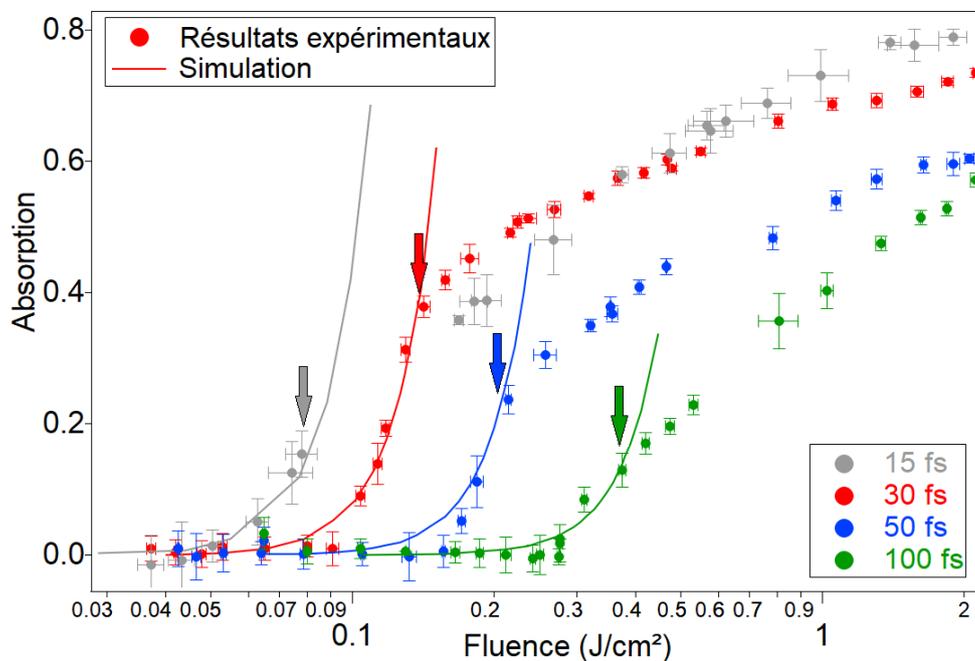


Figure 12 : Déclenchement de l'absorption par MPI dans un échantillon de SiO₂.

Comparaison entre simulation et données expérimentales pour

$\sigma_6 = 4,05 \cdot 10^{-69} \left(s^{-1} \left(\frac{cm^2}{W} \right)^6 \right)$. Les flèches représentent la fin du régime de

transparence, comme nous le verrons dans le paragraphe C de cette section.

La valeur que nous obtenons est donc plus importante d'un ordre de grandeur par rapport aux publications précédemment citées [5,7-9,23], et même de 5 ordres de grandeur par rapport à la publication de Lenzner [8]. Cette différence peut en partie s'expliquer par le fait que notre mesure se situe dans une gamme d'intensité proche du TW/cm² alors que dans [5,7-9,23] la section efficace est évaluée pour une intensité supérieure à 10 TW/cm². De plus, dans [8] la mesure a été réalisée en régime multi-tir et pour une intensité proche de 100 TW/cm², une gamme d'intensité où d'autres mécanismes d'absorption peuvent se produire et donc où il est beaucoup plus délicat d'estimer avec une bonne précision la section efficace multiphotonique.

Sur la figure 13 on trace l'évolution du taux de photoionisation calculé avec l'expression de Keldysh (Eq. 1) pour SiO₂ avec une masse réduite égale à $m^* = 0,64m_e$ [3:5]. Sur la même figure, la description purement multiphoton $W(I) = \sigma_6 I^6$ est tracée pour des sections efficaces proposées par Chimier, Temnov et celle choisie pour correspondre à nos résultats expérimentaux.

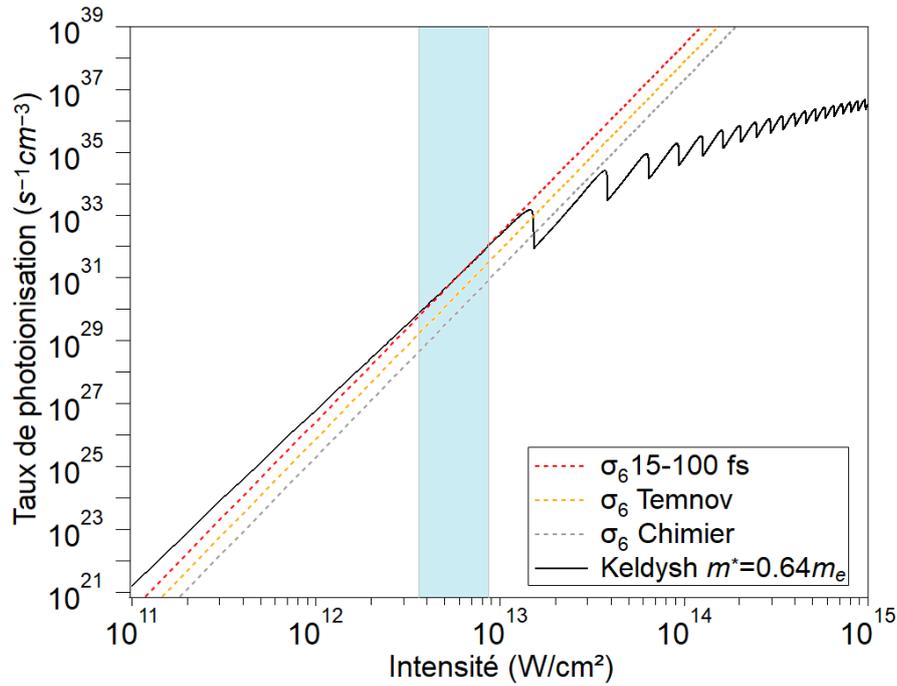


Figure 13: Taux de photoionisation de Keldysh pour la silice fondue à 800 nm et approximation multiphoton utilisant les valeurs σ_6 obtenues expérimentalement et les valeurs utilisées par Temnov [7] et Chimier [9].

Dans la gamme d'intensité où l'on mesure une correspondance entre la simulation et les résultats expérimentaux (Fig. 13 : zone bleue) l'approximation MPI avec la section efficace que nous calculons est en très bon accord avec le taux de photoionisation de Keldysh [1].

Bien que l'approximation d'une absorption purement MPI dans cette gamme d'énergie soit vérifiée, nous voulons tester l'éventuelle influence d'ionisation par effet tunnel sur les résultats de notre calcul, en particulier aux impulsions à 15 fs. La densité électronique produite par effet tunnel s'écrit :

$$n_{e\text{-tunnel}} = \int_{-\infty}^{\infty} W_{\text{tunnel}}(t) dt \quad (14)$$

Où W_{tunnel} est le taux d'ionisation par effet tunnel exprimé par l'équation 5. On calcule cette densité pour les différentes durées d'impulsion au point de fluence le plus haut pour lequel le calcul correspond aux résultats expérimentaux (Fig. 12, flèches). Pour les quatre expériences la valeur d'énergie absorbée obtenue est inférieure au nano Joule, ce qui est marginal en comparaison à l'énergie absorbée mesurée de l'ordre de plusieurs dizaines de nano Joule. Le taux d'ionisation causée par l'effet tunnel dans cette gamme de fluence est donc négligeable et n'influence pas nos résultats.

Dans SiO_2 , lorsque des impulsions ultracourtes (15 à 100 fs) sont utilisées, l'absorption pour de faibles énergies est donc bien dominée par l'ionisation multiphoton dans un matériau restant transparent pendant l'impulsion.

b. Résultats pour Al_2O_3

La comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation pour l'échantillon de saphir, aux 4 durées d'impulsion, est présentée sur la figure 14.

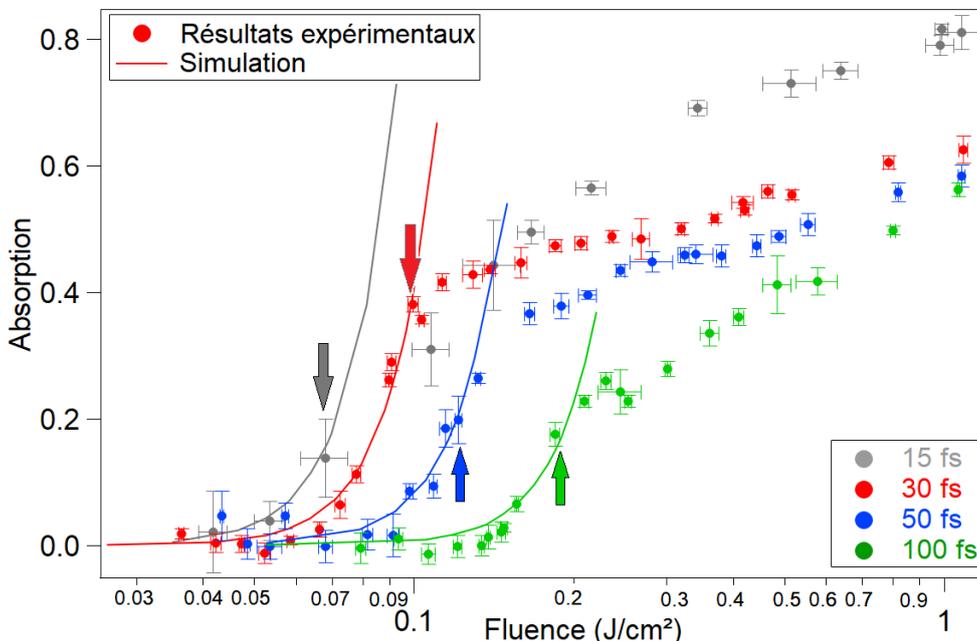


Figure 14 : Déclenchement de l'absorption par MPI dans un échantillon de Al_2O_3 . Comparaison entre simulation et données expérimentales pour des valeurs de σ_6 allant de $0,6 \cdot 10^{-68} \left(\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right)^6 \right)$ (pour 15 fs) à $7,0 \cdot 10^{-68} \left(\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right)^6 \right)$ (pour 100 fs). Les flèches représentent la fin du régime de transparence, comme nous le verrons dans le paragraphe c de cette section.

Contrairement à SiO_2 la section efficace permettant d'obtenir le meilleur accord entre simulation et expériences varie avec la durée d'impulsion. On trouve en effet une valeur de section efficace égale à $\sigma_6 = 0,6 \cdot 10^{-68} \left(\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right)^6 \right)$ pour 15 fs, $\sigma_6 = 1,0 \cdot 10^{-68} \left(\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right)^6 \right)$ pour 30 fs, $\sigma_6 = 2,50 \cdot 10^{-68} \left(\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right)^6 \right)$ pour 50 fs et $\sigma_6 = 7,0 \cdot 10^{-68} \left(\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right)^6 \right)$ pour 100 fs. Dans la littérature Temnov [7] mesure une section efficace d'ordre 6 égale à $1,7 \cdot 10^{-69} \left(\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right)^6 \right)$, sa mesure a été réalisée dans une gamme d'intensité supérieure à la nôtre ($>10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$) ce qui peut expliquer la valeur plus faible obtenue.

L'évolution de la section efficace en fonction de la durée d'impulsion peut en partie s'expliquer par l'influence de l'effet Stark. Le champ électrique du laser a pour effet d'entraîner un décalage des niveaux d'énergie et d'augmenter la largeur énergétique de la bande interdite. Cet effet est plus important pour de courtes durées d'impulsion. En effet, aux longues durées d'impulsion l'augmentation du band-gap est moindre car le

potentiel pondérateur est moindre. L'ionisation MPI démarre donc à une intensité plus faible. Ainsi, sur la figure 15, on trace l'évolution de l'absorption en fonction de l'intensité, pour les deux matériaux aux différentes durées d'impulsion. Les lignes verticales représentent l'intensité à partir de laquelle on mesure une absorption non nulle. Pour les deux matériaux, on mesure une absorption non nulle pour des intensités incidentes plus faibles lorsque la durée d'impulsion augmente, ce qui est un signe de l'influence de l'effet Stark.

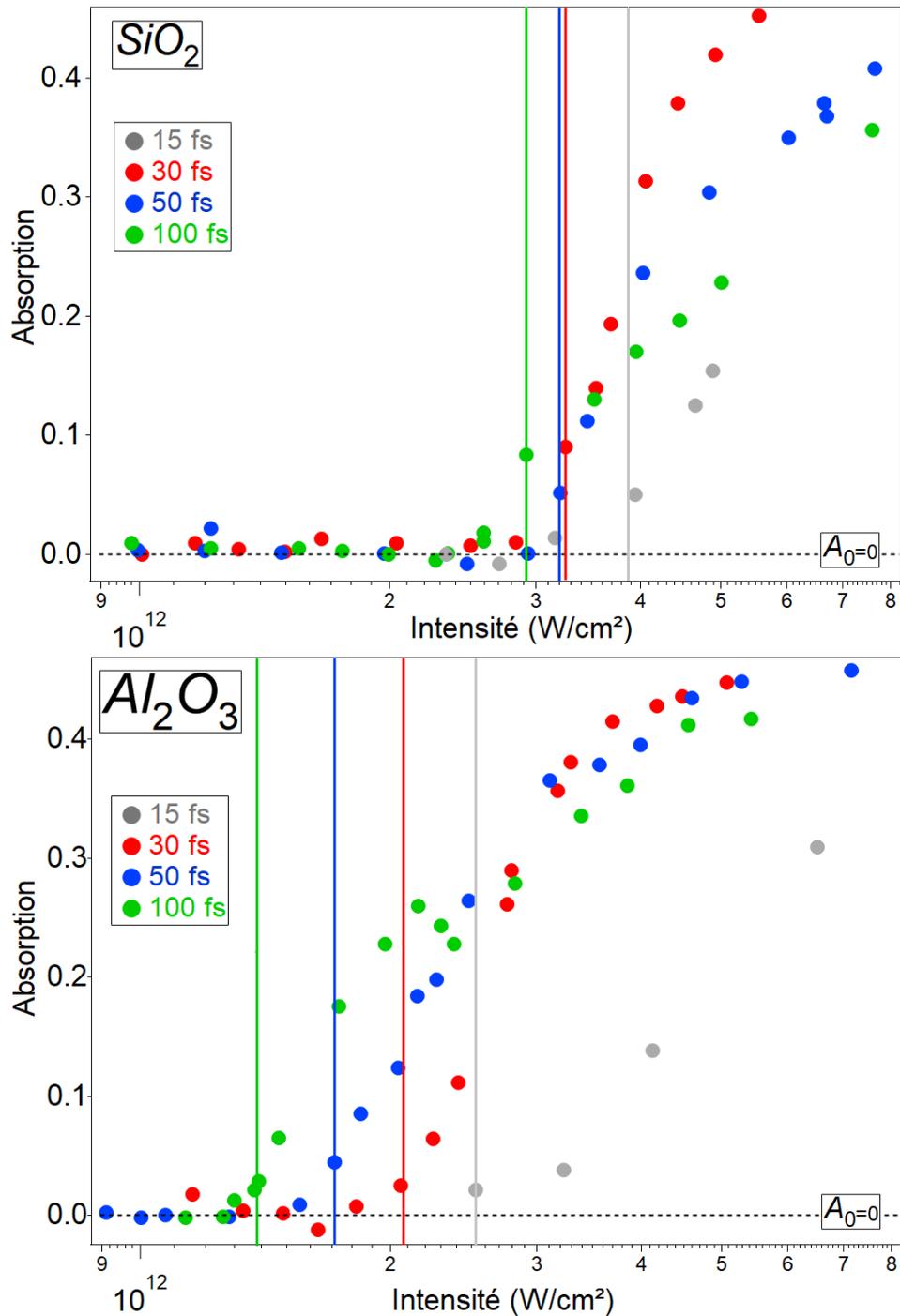


Figure 15 : Evolution de l'absorption en fonction de l'intensité pour les quatre durées d'impulsion. Les lignes verticales représentent le déclenchement de l'absorption.

L'effet Stark a un effet moins important sur l'échantillon de SiO_2 où l'intensité pour laquelle on mesure une absorption non nulle varie moins en fonction de la durée d'impulsion en comparaison à Al_2O_3 . En effet, l'écart entre l'expérience à 30 fs et celle à 100 fs (réalisées sur le même montage expérimental) est de $\sim 0.3 \text{ TW/cm}^2$ pour la silice fondue et de $\sim 0.7 \text{ TW/cm}^2$ pour le saphir. Cet écart plus important pour le saphir peut expliquer la dépendance significative de sa section efficace MPI en fonction de la durée d'impulsion.

Par ailleurs, la comparaison entre le taux de photoionisation de Keldysh et l'approximation multiphoton utilisant les sections efficaces calculées (Fig. 16) montre un bon accord pour les intensités où l'on mesure une correspondance entre la simulation et les résultats expérimentaux (zone bleue).

De la même manière que pour SiO_2 nous avons vérifié l'influence de l'ionisation par effet tunnel sur les valeurs d'absorption calculées. Dans la gamme d'intensité considérée ici l'influence de l'effet tunnel est négligeable, y compris à 15 fs.

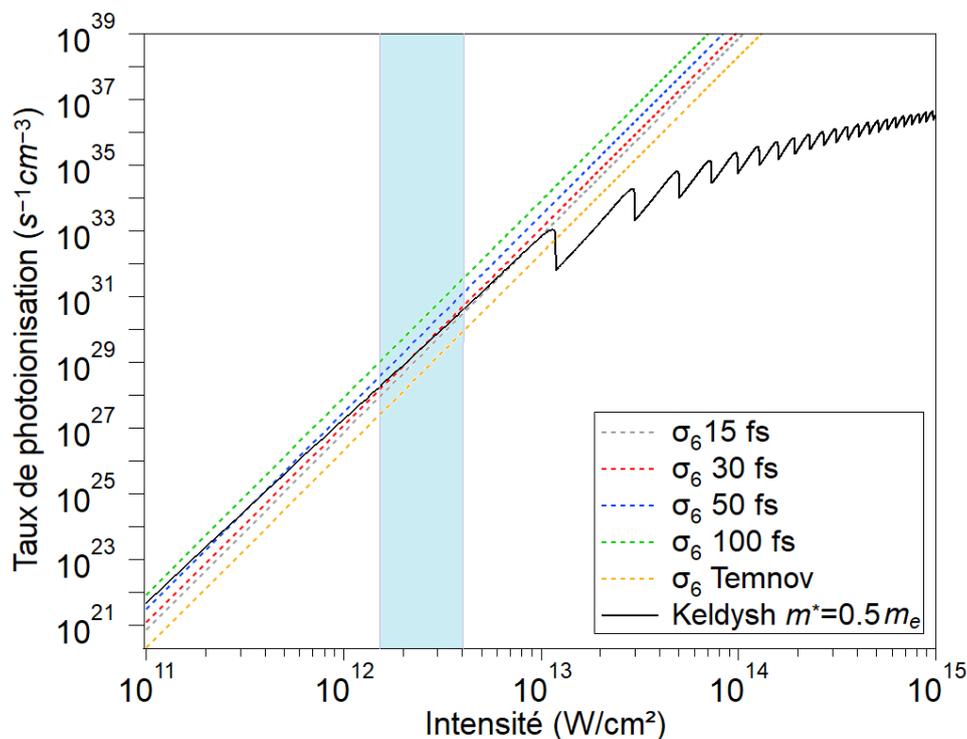


Figure 16 : Taux de photoionisation de Keldysh pour le saphir à 800 nm et approximation multiphoton utilisant des valeurs de σ_6 obtenues expérimentalement et pour σ_6 obtenue par Temnov [7].

Pour l'ensemble des durées d'impulsion on obtient une valeur de section efficace supérieure pour le saphir en comparaison à la silice fondue. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'on mesure un déclenchement de l'absorption à chaque durée d'impulsion pour des intensités plus faibles dans le cas du saphir (Fig. 15). Temnov [7] ainsi que M. Lebugle dans son travail de thèse [12] trouvent un résultat similaire avec une section efficace plus élevée pour Al_2O_3 . Malgré une section efficace multiphoton supérieure pour le saphir, nous avons mesuré au chapitre 2 des valeurs de fluence seuil

d'ablation supérieure dans Al_2O_3 quelle que soit la durée d'impulsion. A ce stade de l'analyse, ces deux résultats ne sont pas incompatibles. En effet, dans la gamme d'intensité où l'ionisation MPI est dominante, Al_2O_3 est plus absorbant, mais nous verrons dans les paragraphes suivants que pour des intensités supérieures lorsque d'autres phénomènes entrent en jeu (Bremsstrahlung Inverse, ionisation par impact et avalanche) ce n'est plus forcément le cas et que pour une fluence donnée (suffisamment élevée) l'énergie absorbée devient supérieure dans SiO_2 . Nous avons malgré tout mesuré (fig. 7) que la fluence absorbée pour des fluences incidentes égales aux seuils d'ablation est supérieure dans le saphir pour les quatre durées d'impulsion. Une fluence supérieure doit donc être absorbée par Al_2O_3 pour entraîner l'ablation, ce qui est en bon accord avec les caractéristiques des deux matériaux (Température d'évaporation, enthalpie d'évaporation, énergie de rupture des liaisons...).

Notre simulation permet de bien reproduire l'évolution de l'absorption pour de faibles énergies incidentes, en obtenant des valeurs de section efficace multiphoton en bon accord avec le taux de photoionisation de Keldysh. Nos hypothèses sont donc vérifiées. Dans cette gamme d'intensité l'absorption est causée en grande majorité par l'ionisation multiphoton d'ordre 6, dans un matériau restant transparent pendant la durée de l'impulsion.

c. Absorption par Bremsstrahlung Inverse

Pour les deux matériaux, on observe à partir d'une certaine fluence incidente une déviation entre les résultats expérimentaux et la simulation (flèches Fig. 12 et 14). Or, dans cette gamme d'intensité ($< 5 \cdot 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$) selon le modèle de Keldysh (Fig. 13 & 16) le taux d'ionisation reste dominé par l'ionisation MPI. Notre modèle fait l'approximation d'un matériau restant transparent durant toute la durée de l'impulsion. Ces approximations sont correctes pour les intensités les plus faibles. Cependant, très vite il est possible que cette hypothèse ne soit plus valable car une population d'électrons libres a été créée par ionisation multiphoton et peut ainsi absorber une partie de l'impulsion.

Pour estimer la valeur de densité électronique générée, on se place pour chaque expérience au point d'énergie incidente où la courbe d'absorption calculée commence à dévier des résultats expérimentaux (points d'inflexion, symbolisés par des flèches). Dans chaque cas on calcule l'énergie absorbée ainsi que la valeur de densité électronique totale générée à la fin de l'impulsion, au centre du faisceau, à la surface du matériau grâce à la simulation présentée précédemment. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2. Pour rappel, la densité électronique générée par absorption multiphoton s'écrit : $n_e(t) = \int_0^t \sigma_6 I(t)^6 dt$ et notre calcul prend en compte l'évolution Gaussienne de l'impulsion à la fois spatialement et temporellement.

Pour les deux matériaux, la déviation entre la simulation et les résultats expérimentaux est mesurée lorsque la même densité électronique est générée pour les quatre durées d'impulsion : $\sim 2,3 \cdot 10^{16} \text{ W.cm}^{-2}$ pour SiO_2 et $\sim 1,5 \cdot 10^{16} \text{ W.cm}^{-2}$ pour Al_2O_3 .

Durée d'impulsion (fs)	15	30	50	100
Energie incidente (μ J)	0,076	0,26	0,40	0,72
Energie absorbée (μ J)	0,0137 (18 %)	0,099 (38 %)	0,097 (24 %)	0,010 (14 %)
Densité électronique (cm^{-3})	$2,38 \cdot 10^{16}$	$2,33 \cdot 10^{16}$	$2,24 \cdot 10^{16}$	$2,36 \cdot 10^{16}$

Silice fondue

Durée d'impulsion (fs)	15	30	50	100
Energie incidente (μ J)	0,08	0,19	0,25	0,37
Energie absorbée (μ J)	0,0106 (13 %)	0,075 (39 %)	0,073 (29 %)	0,074 (20 %)
Densité électronique (cm^{-3})	$1,51 \cdot 10^{16}$	$1,63 \cdot 10^{16}$	$1,45 \cdot 10^{16}$	$1,57 \cdot 10^{16}$

Saphir

Tableau 2 : Caractéristiques de l'absorption aux points de séparation entre résultats expérimentaux et simulations (flèches Fig. 12 et 14).

Il est donc possible qu'à partir de cette valeur de densité électronique, une partie du faisceau soit absorbée par absorption linéaire de manière efficace par le plasma. L'évolution en fonction du temps de la densité d'électrons libres générée au centre du faisceau est tracée sur la figure 17. Cette valeur a été calculée avec notre modèle (absorption purement MPI) pour une impulsion de 30 fs à une fluence incidente correspondant au point de séparation entre le modèle et les résultats expérimentaux. On observe que la densité maximale générée dans le régime où MPI est dominant (relevée dans le tableau 2) est atteinte avant la fin de l'impulsion.

Pour décrire l'évolution de l'absorbance d'un gaz d'électrons libres, Mermillod-Blondin propose dans son travail de thèse [24] d'appliquer la loi de Beer-Lambert. L'évolution d'un faisceau d'intensité I dans un milieu d'épaisseur L s'écrit :

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (15)$$

Où α est l'absorption du gaz d'électrons libres. Le processus d'absorption par Bremsstrahlung Inverse (IB) est proportionnel à la densité d'électrons libres du plasma, on peut donc écrire [24] :

$$\alpha = \sigma_{\text{IB}} n_e \quad (16)$$

Où σ est la section efficace Bremsstrahlung Inverse (Eq. 7) et n_e la densité d'électrons libres.

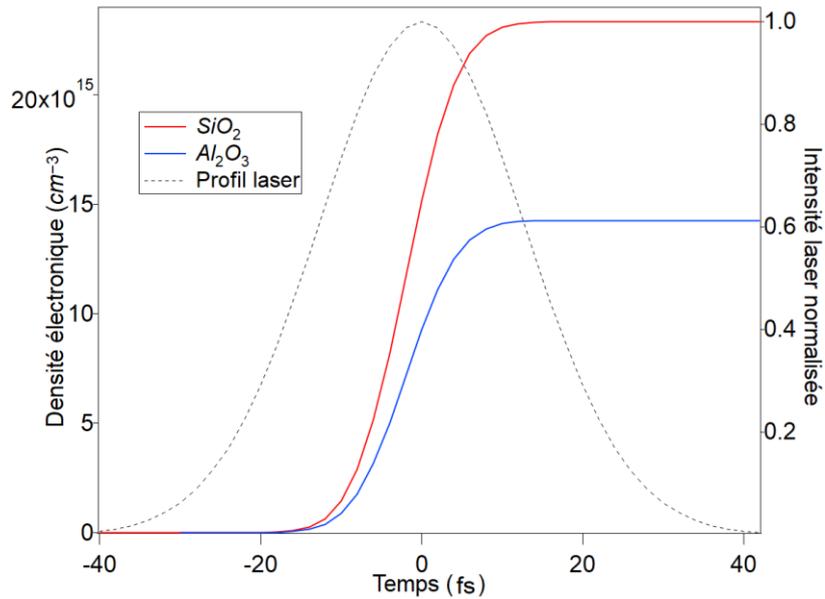


Figure 17 : Evolution de la densité électronique créée par absorption MPI, calculée aux points de séparation ($F=0,14 \text{ J/cm}^2$ pour SiO_2 et $F=0,10 \text{ J/cm}^2$ pour Al_2O_3) entre résultats expérimentaux et simulations avec une impulsion de 30 femtosecondes. La courbe en pointillé représente le profil d'intensité normalisée du laser.

A l'aide des équations 15-16 on peut calculer la valeur de l'absorption d'un plasma ayant cette densité électronique. Pour cela nous devons d'abord calculer la section efficace IB : σ_{IB} . La formule de σ_{IB} a été définie dans la partie 4.2 (Eq. 7), elle dépend à la fois de l'indice du matériau et de la fréquence de collision électronique. Pour ce calcul, dans les deux matériaux, on fixe la masse effective des électrons à $0.64 m_e$, la bande de conduction restant faiblement peuplée et les électrons fortement liés au noyau. Dans ce cas, la section efficace IB de SiO_2 varie entre $1,4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ et $1,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ pour une fréquence de collision variant entre 10^{14} et 10^{15} s^{-1} . Pour Al_2O_3 , la section efficace IB est plus faible et varie entre $9,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ et $8,14 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ pour une fréquence de collision variant entre 10^{14} et 10^{15} s^{-1} . L'équation 16 donne alors la valeur de l'absorption du gaz d'électrons libres α . On fixe pour cela la densité électronique égale aux densités électroniques produites dans la bande de conduction par le front de l'impulsion par ionisation MPI (reportées dans le tableau 2). Enfin, l'équation 15 permet de calculer le coefficient d'absorption du plasma, en considérant que son épaisseur L est égale à l'épaisseur des échantillons ($L=2 \text{ mm}$). L'évolution du coefficient d'absorption des deux matériaux (en pourcentage) est tracée sur la figure 18.

Pour l'ensemble des fréquences de collision considérées, on calcule un coefficient d'absorption non nul (supérieur à 1 %). Cela veut donc dire qu'à partir des énergies incidentes relevées dans le tableau 2, l'impulsion crée une population d'électrons libres (par ionisation multiphoton) qui est suffisamment dense pour absorber une partie des photons incidents par Bremsstrahlung Inverse. Par exemple, pour SiO_2 à 30 fs, au point d'inflexion le coefficient d'absorption est égal à $\sim 0,38$. Suivant la fréquence de collision, 1 à 10 % de cette absorption est donc causée par l'absorption à un photon par mécanisme de Bremsstrahlung Inverse. Lorsque la fluence incidente va augmenter, la

proportion d'absorption à 1 photon augmentera aussi car le plasma devient de plus en plus absorbant.

Pour des énergies incidentes supérieures, les deux mécanismes d'absorption coexistent. La modélisation de l'évolution de l'absorption nécessiterait alors de prendre en compte la déplétion du faisceau causée par l'absorption linéaire du plasma.

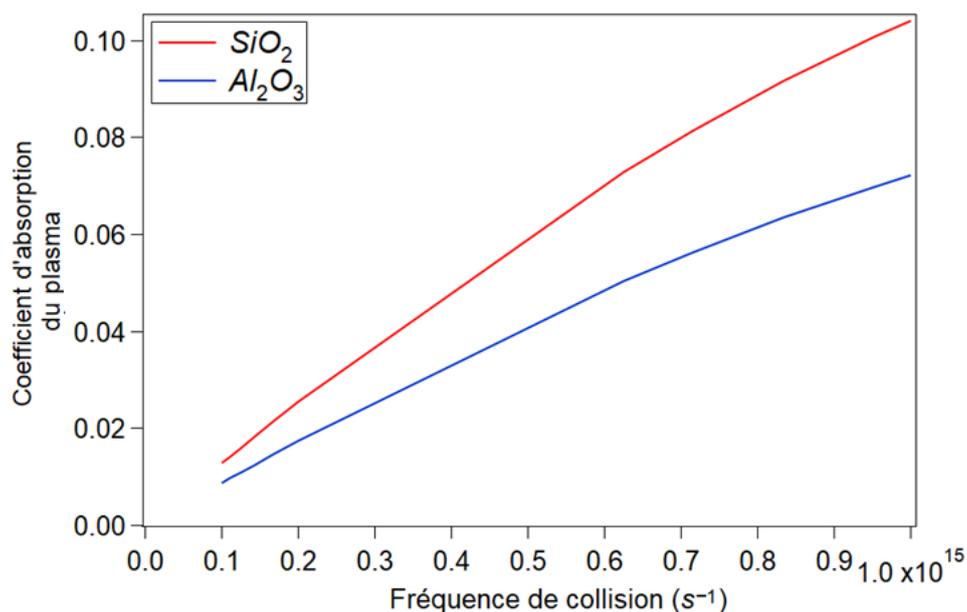


Figure 18 : Evolution du coefficient d'absorption par Bremsstrahlung Inverse du plasma généré dans les deux matériaux en fonction de la fréquence de collision électronique.

Contrairement au régime purement MPI où l'absorption est supérieure dans le Saphir, l'absorption linéaire par Bremsstrahlung Inverse est plus efficace dans la silice fondue. Dans cette gamme d'intensités inférieures au seuil d'ablation, proche des fluences pour lesquelles le matériau n'est plus transparent, on peut considérer que l'ionisation MPI reste le mécanisme d'ionisation dominant. A fluence incidente égale la densité électronique générée sera donc supérieure dans Al_2O_3 , mais le chauffage et donc la fréquence de collision électronique de cette population sera supérieure dans SiO_2 .

d. Evolution linéaire de l'énergie absorbée :

L'évolution de l'énergie absorbée en fonction de la fluence incidente est tracée sur la figure 19 pour les deux matériaux, en échelle logarithmique. Comme nous l'avons décrit dans la partie précédente, on observe initialement une évolution correspondant à l'absorption multiphoton en I^6 dans un matériau transparent jusqu'à ce que l'énergie absorbée soit égale à $\sim 0,1 \mu J$ pour SiO_2 et $\sim 0,07 \mu J$ pour Al_2O_3 . Ensuite lorsque la fluence incidente augmente l'énergie absorbée évolue de façon non linéaire dans la gamme de fluence où l'absorption MPI et l'absorption par Bremsstrahlung Inverse coexistent.

A partir d'une certaine valeur de fluence incidente, marquée par une flèche sur la figure 19, on observe un comportement similaire dans l'ensemble des expériences : L'énergie absorbée évolue de nouveau linéairement, avec une pente inférieure à celle du

régime MPI initial (pente proche de ~ 1). La valeur de l'intensité incidente en ce point est la même quelle que soit la durée d'impulsion avec une intensité de $\sim 6,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ pour SiO_2 et $\sim 7,1 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ pour Al_2O_3 .

Lorsque l'impulsion laser atteint une certaine intensité, le champ électrique entraîne un élargissement de la bande interdite par effet Stark. Cet élargissement est lié à une énergie supplémentaire apportée aux électrons qui oscillent dans le champ électrique du laser. Cette énergie s'appelle l'énergie pondéromotrice (U_p), elle est proportionnelle à l'intensité [7]:

$$U_p = \frac{e^2 I}{2n_0 \epsilon_0 m^* \omega^2} \quad (17)$$

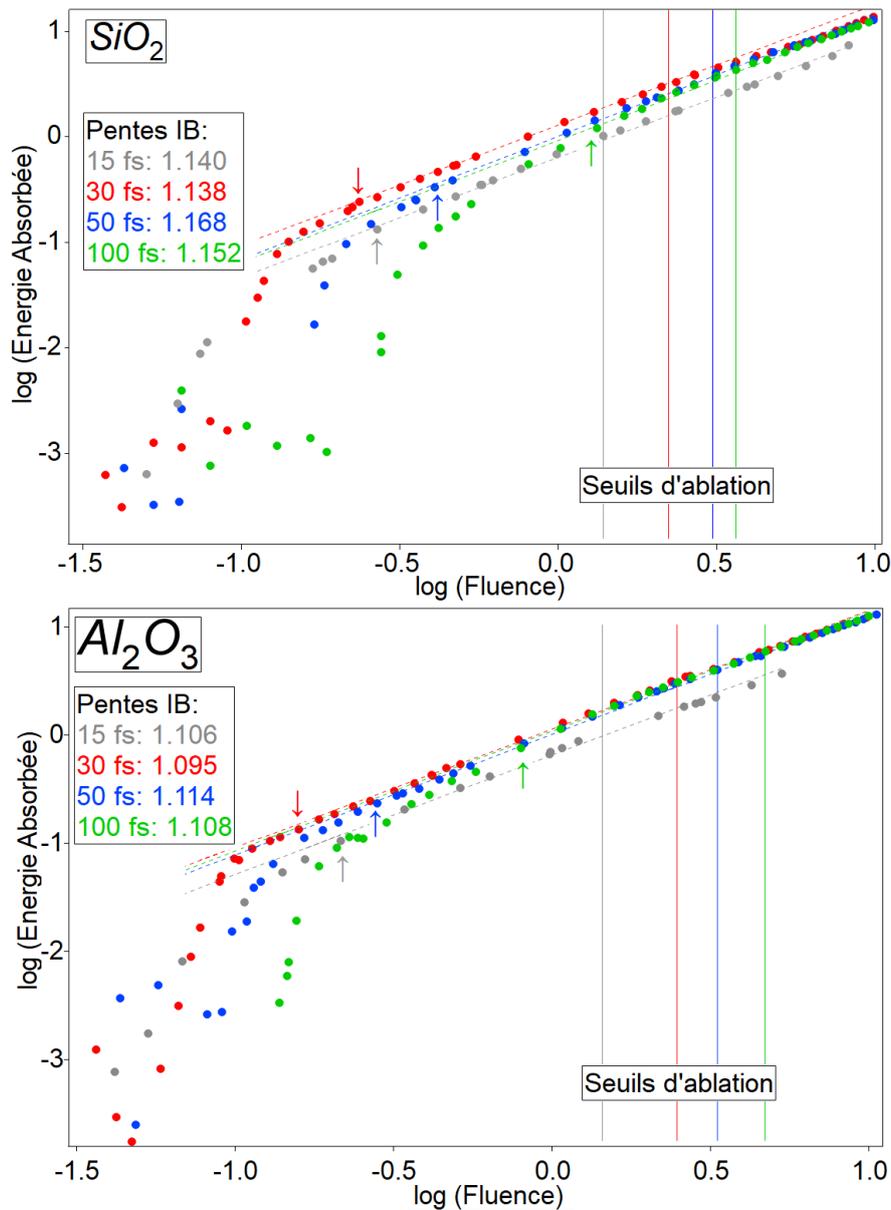


Figure 19: Evolution du logarithme de l'énergie absorbée en fonction du logarithme de la fluence. Les flèches indiquent les fluences à partir desquelles l'énergie absorbée évolue linéairement, correspondant à une absorption à un photon par Bremsstrahlung Inverse.

Lorsque l'énergie pondéromotrice devient comparable à l'énergie des photons du laser ($\hbar\omega = 1,55$ eV à 800 nm) le nombre de photons nécessaire à l'ionisation multiphoton augmente et le taux de photoionisation sature. Pour les intensités à partir desquelles l'énergie absorbée évolue linéairement sur la figure 19 (signalées par les flèches), on calcule une énergie pondéromotrice $U_p=1,50$ eV pour Al_2O_3 et $U_p=1,53$ eV pour SiO_2 .

Dans les deux cas l'élargissement de la bande interdite correspond donc à une énergie proche de celle des photons, ce qui entraîne une baisse de l'efficacité de la photoionisation MPI puisque 7 photons doivent alors être absorbés. Pour des fluences supérieures l'augmentation de l'énergie absorbée correspond donc majoritairement à un mécanisme d'absorption linéaire de type Bremsstrahlung Inverse.

Dans la partie précédente nous avons calculé une section efficace Bremsstrahlung Inverse supérieure dans la silice fondue. Les courbes de tendance présentées sur la figure 19 confirment ce calcul. On trouve en effet un coefficient directeur supérieur dans le cas de SiO_2 quelle que soit la durée d'impulsion.

4.4.4. Caractéristiques du plasma au seuil d'ablation

Les mesures d'évolution de l'absorption présentées dans la partie 4.4.1 nous permettent d'avoir accès aux valeurs d'énergie absorbée pour des fluences incidentes égales aux seuils d'ablation. En utilisant un critère portant sur l'énergie minimale à absorber pour déclencher l'ablation nous pouvons maintenant déterminer les caractéristiques du plasma à ce niveau d'excitation.

Pour décrire le phénomène d'ablation, Jia et al. [25] proposent un critère lié à la densité d'énergie déposée dans le matériau. Au cours de l'ablation, le matériau est décomposé en électrons et en ions. La densité d'énergie absorbée doit alors dépasser la somme de l'énergie nécessaire au chauffage et à la décomposition de l'échantillon. Cette densité d'énergie est estimée à $U_b=54$ kJ/cm³ pour SiO_2 [28] et $U_b=62$ kJ/cm³ pour Al_2O_3 [29]. Ce critère a depuis été utilisé dans des études théoriques portant sur l'interaction entre une impulsion ultracourte et la silice fondue [26-27]. Il permet d'obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux qu'un autre critère parfois utilisé, portant sur la densité critique devant être atteinte par le plasma [27].

Dans la partie 4.4.1 (Fig. 7), nous avons montré que pour les deux matériaux, l'énergie absorbée nécessaire à l'ablation augmente lorsque la durée d'impulsion augmente. Une explication probable est que, selon la durée d'impulsion, le volume dans lequel l'énergie est absorbée évolue. Dans les matériaux diélectriques, la diffusion électronique hors du volume d'absorption est faible. Pour SiO_2 , la mobilité électronique vaut $\sim 10^{-4}$ m².V⁻¹.s⁻¹ [4]. Le temps de diffusion sur 1 μ m est de 3 ns (pour $T_e=1$ eV) et la diffusion thermique nécessite la thermalisation du réseau ce qui peut aussi prendre plusieurs nanosecondes [27]. De plus, nous avons mesuré expérimentalement qu'à la fluence seuil la réflectivité n'avait pas augmenté et cela pour l'ensemble des expériences (Fig. 9 et 20). Les phénomènes d'écrantage peuvent donc être exclus à ce niveau d'excitation.

La valeur du volume d'absorption est liée à la dynamique et à l'amplitude de la création du plasma d'électrons libres. La valeur d'énergie absorbée mesurée peut donc nous permettre d'estimer les caractéristiques du plasma à la fluence seuil.

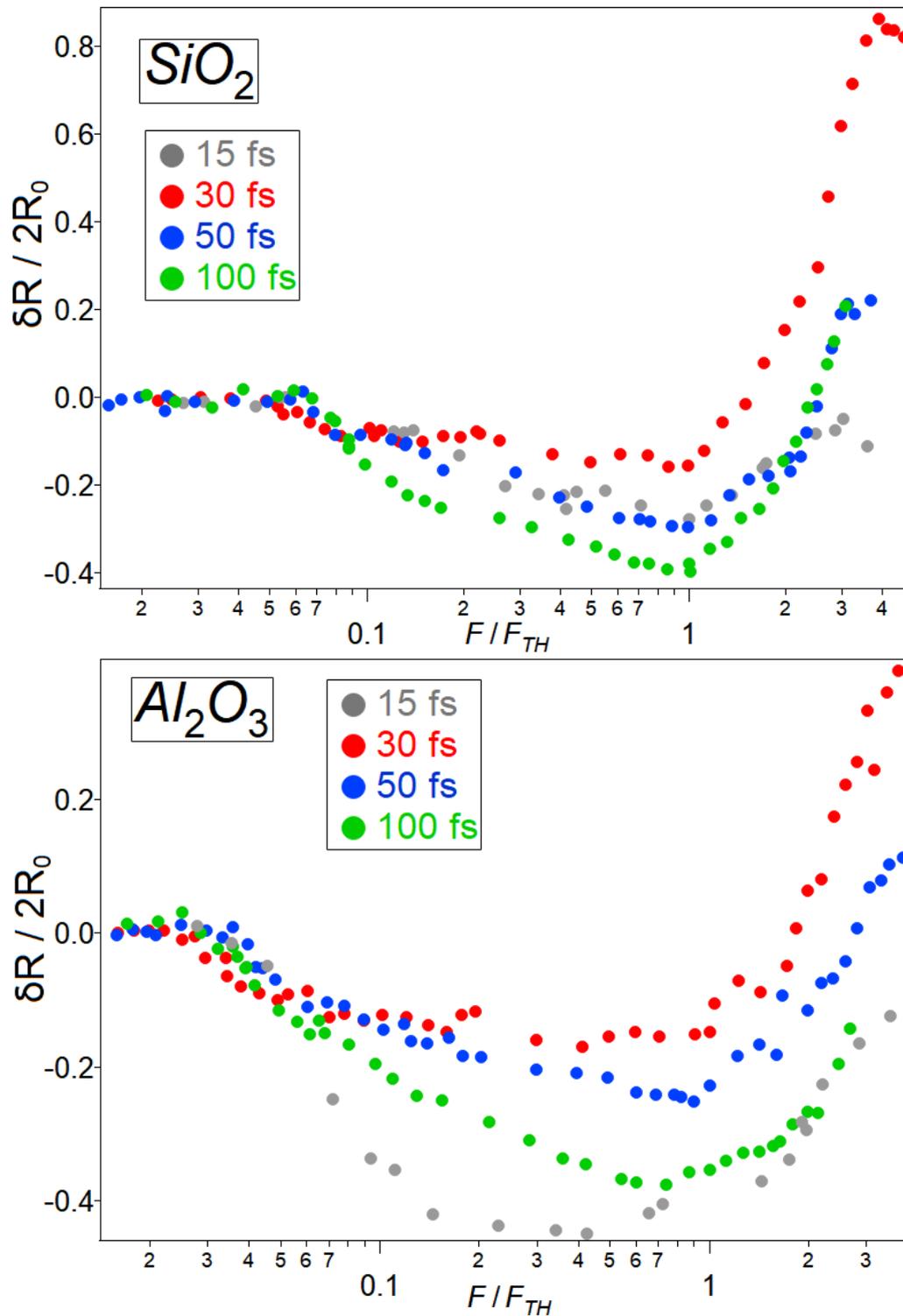


Figure 20: Variation de la réflectivité totale mesurée $\delta R = (R_{mes} - 2R_0)/2R_0$ en fonction de la fluence incidente normalisée par la fluence seuil d'ablation pour les deux échantillons. R_{mes} correspond à la réflectivité totale mesurée et R_0 au coefficient de Fresnel des matériaux au repos.

L'étude des caractéristiques du plasma nécessite l'estimation de la valeur de réflectivité de la face avant des échantillons. Sur les figures 5 & 6 (rappelées en fig. 20) l'évolution de la réflectivité totale (des deux faces) est tracée en fonction de la fluence incidente. Pour l'ensemble des expériences, la réflectivité mesurée atteint une valeur minimale pour une fluence proche de la fluence seuil ($F/F_{TH} = 1$ sur la fig. 20) puis augmente pour des fluences supérieures. Or, dans la partie 4.4.2, nous avons montré (pour SiO_2 à 30 fs) que cette chute de réflectivité est liée à une baisse de la contribution de l'énergie réfléchi par la face arrière et que l'augmentation de la réflectivité totale au-delà du seuil est liée à une augmentation de la réflectivité de la face avant. Les courbes de réflectivité totale obtenues et les valeurs de densités électroniques proches calculées sous le seuil (partie 4.4.3) nous poussent à étendre le résultat de cette mesure aux autres expériences (deux matériaux et ensemble des durées d'impulsions). Par extrapolation, on en déduit donc que pour l'ensemble des expériences lors de l'excitation du matériau à la fluence seuil, la réflectivité de la face avant n'a pas augmenté, et que la réflectivité de cette face commence à augmenter dès que l'on dépasse la fluence seuil.

Sur la figure 21, l'évolution de la réflectivité des échantillons est tracée en fonction de leur densité électronique, ce calcul a été réalisé avec le modèle de Drude-Lorentz, détaillé dans le Chapitre 1. La baisse de réflectivité calculée avec ce modèle (au-delà de 10^{20} cm^{-3}) n'a pas été observée expérimentalement lors de l'expérience avec l'échantillon à faces non-parallèles. Notre mesure est intégrée spatialement et temporellement ce qui rend difficile la mesure de cette faible variation négative.

Le fait que la réflectivité mesurée augmente dès que la fluence incidente dépasse la fluence seuil nous permet donc de faire l'estimation qu'au seuil la densité du plasma d'électrons libres a une valeur proche de celle nécessaire à l'augmentation de la réflectivité au-delà de sa valeur au repos. Soit une valeur supérieure à $\sim 2,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ pour la silice fondue et supérieure à $\sim 4,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ pour le saphir (Fig. 21, cercle gris).

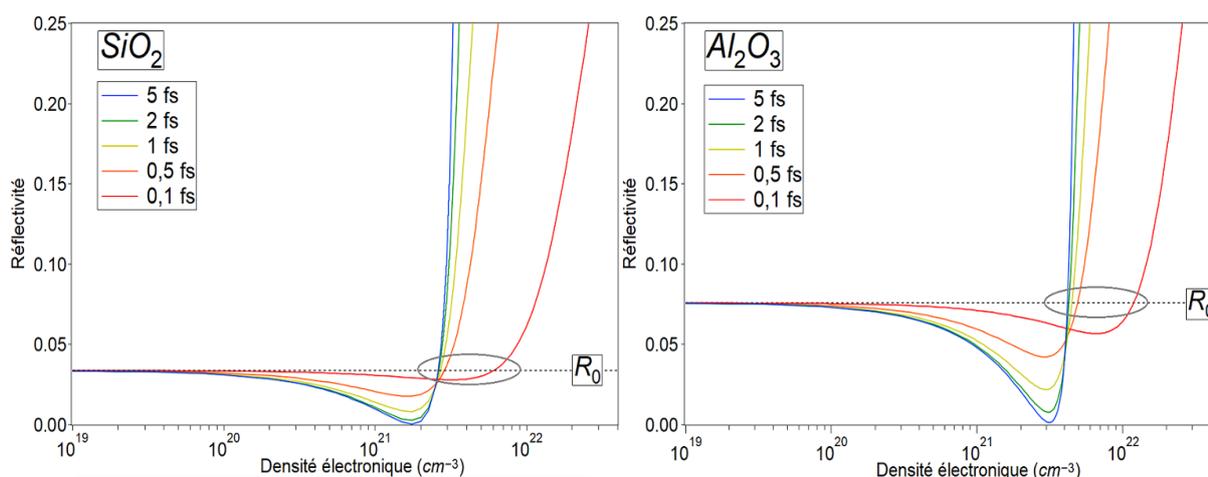


Figure 21 : Evolution de la réflectivité calculée avec le modèle de Drude pour un échantillon de SiO_2 (gauche) et Al_2O_3 (droite) en fonction de la densité électronique pour différents temps de collision électronique.

En ayant fait cette estimation, on peut calculer, pour différentes valeurs de temps de collision électronique, la valeur d'épaisseur de peau associée : $l_s = \frac{c}{2\omega_l \kappa}$. Avec c la vitesse de la lumière, ω_l la fréquence laser et κ la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Le volume d'absorption V est supposé cylindrique, avec comme rayon le waist du faisceau à la surface de l'échantillon et comme profondeur l'épaisseur de peau l_s : $V = \pi \omega_0^2 l_s$.

En connaissant les valeurs d'énergie absorbées au seuil et le volume d'absorption, la valeur de densité d'énergie absorbée au seuil est calculée. Ce calcul a été réalisé avec différentes valeurs de fréquences de collision électronique, pour l'ensemble des durées d'impulsion. L'évolution de la densité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence de collision est tracée sur la figure 22.

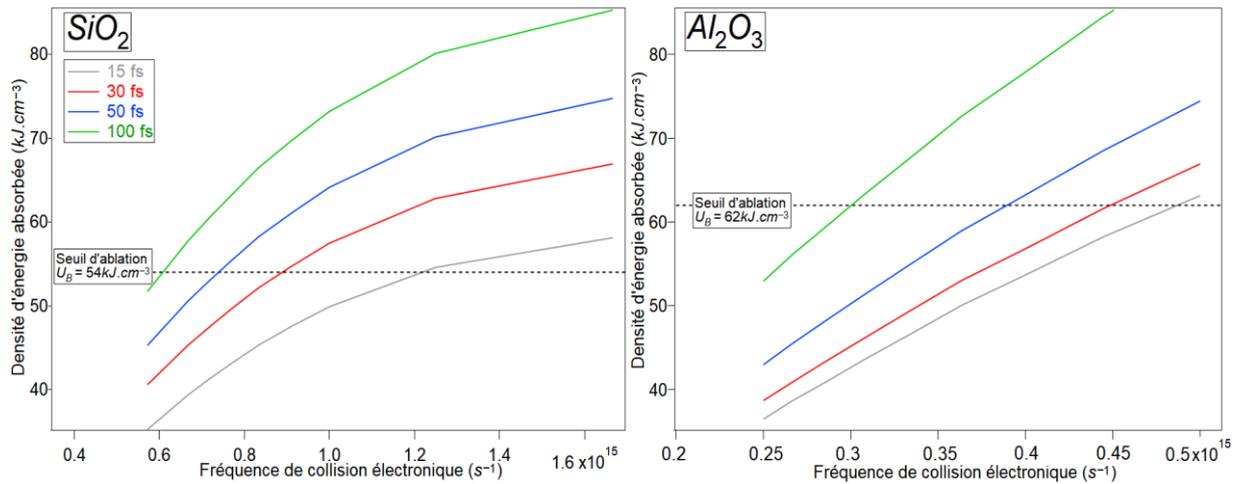


Figure 22 : Calcul de l'évolution de la densité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence de collision électronique pour les deux matériaux, aux différentes durées d'impulsion.

Pour une valeur de réflectivité fixe, lorsque la fréquence de collision augmente la partie imaginaire de l'indice de réfraction augmente aussi et l'épaisseur de peau diminue. La valeur de densité d'énergie absorbée calculée augmente donc avec la fréquence de collision électronique car le volume d'absorption se réduit. Par exemple, pour SiO_2 à 30 fs, on calcule une densité d'énergie absorbée de $\sim 50 \text{ kJ/cm}^3$ pour une fréquence de collision de $0,8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ et une densité d'énergie absorbée de $\sim 60 \text{ kJ/cm}^3$ pour une fréquence de collision de $1,2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Le critère d'ablation choisi étant basé sur une densité d'énergie absorbée devant dépasser U_b , on peut caractériser le plasma d'électrons libres généré au seuil en notant les caractéristiques des points de coïncidence entre U_b et les courbes de densité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence de collision (Fig. 22). Le tableau 3 résume ces caractéristiques pour les deux matériaux aux différentes durées d'impulsion. Si l'on calcule l'évolution de la densité d'énergie absorbée pour des fréquences de collision supérieures à celles tracées sur la Fig. 22 un autre point de coïncidence peut

apparaître. Cette solution a cependant été exclue car la fréquence de collision maximale ($v_{ef-max} = \frac{\text{Vitesse électronique}}{\text{distance interatomique}} \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ [34]) serait dépassée.

Pour chacun des matériaux, lorsque la durée d'impulsion diminue on calcule à la fois une fréquence de collision plus importante et une profondeur d'absorption réduite. D'un point de vue qualitatif, lorsque des impulsions plus courtes sont utilisées la génération d'une densité électronique dans la bande de conduction et le chauffage de la population électronique par Bremsstrahlung Inverse sont plus efficaces. Une plus grande partie de l'impulsion interagit avec un plasma sur-dense et plus chaud, l'épaisseur de peau et donc le volume d'absorption sont réduits. Pour les durées d'impulsion les plus courtes, l'énergie incidente est absorbée dans un volume réduit, la quantité d'énergie devant être absorbée pour atteindre U_b est donc moins importante aux courtes durées d'impulsion, ce qui explique la différence des valeurs d'énergies absorbées au seuil en fonction de la durée d'impulsion (Fig. 7).

		15 fs	30 fs	50 fs	100 fs
SiO₂	Fréquence de collision (s ⁻¹)	1,22 10 ¹⁵	8,9 10 ¹⁴	7,4 10 ¹⁴	6,1 10 ¹⁴
	Profondeur d'absorption (nm)	169	212	230	260
	Volume d'absorption (μm ³)	27,5	80,6	87,4	98,4
	Densité électronique (cm ⁻³)	2,73 10 ²¹	2,68 10 ²¹	2,65 10 ²¹	2,64 10 ²¹
Al₂O₃	Fréquence de collision (s ⁻¹)	0,49 10 ¹⁵	0,45 10 ¹⁵	0,39 10 ¹⁵	0,29 10 ¹⁵
	Profondeur d'absorption (nm)	175	187	209	270
	Volume d'absorption (μm ³)	28,5	71,61	79,5	102,6
	Densité électronique (cm ⁻³)	4,29 10 ²¹	4,28 10 ²¹	4,24 10 ²¹	4,22 10 ²¹

Tableau 3 : Caractéristiques du plasma d'électrons libres à la fluence seuil d'ablation pour les différentes expériences

La comparaison des résultats entre les deux matériaux est en bon accord avec les estimations réalisées précédemment pour des fluences inférieures à la fluence seuil. En effet, nous calculons (Fig. 21 & Tableau 3) qu'au seuil, la densité électronique est plus élevée dans Al₂O₃. Si l'on considère l'absorption multiphoton d'ordre 6 comme mécanisme principal d'ionisation ce résultat est en bon accord avec les valeurs de section efficace σ_6 , supérieures pour le saphir quelle que soit la durée d'impulsion. Lorsque le plasma créé par MPI est suffisamment dense, il peut être chauffé par Bremsstrahlung Inverse (IB). Nous avons calculé précédemment une section efficace IB plus faible dans le saphir que dans la silice fondue, et le chauffage de la population électronique dans Al₂O₃ est donc moins efficace conduisant à l'obtention d'une température électronique plus faible. Ceci est en bon accord avec les fréquences de collision plus faibles calculées pour Al₂O₃ à la fluence seuil (tableau 3).

Maintenant que l'interaction a été caractérisée pour des fluences allant jusqu'au seuil d'ablation, nous allons étudier l'évolution du plasma pour des fluences supérieures au seuil d'ablation.

4.4.5. Evolution de l'absorption au-delà du seuil d'ablation

4.4.5.1. Evolution des profondeurs d'ablation

L'évolution des profondeurs au centre des cratères d'ablation mesurées au microscope confocal après chaque expérience de bilan d'énergie est tracée sur les figures 23 et 24. La figure 23 permet de comparer l'influence de la durée d'impulsion sur les profondeurs d'ablation et la figure 24 permet pour chaque durée d'impulsion une comparaison directe entre les deux matériaux.

On observe sur la figure 23, pour SiO_2 une évolution quasi linéaire des profondeurs d'ablation jusqu'à une fluence incidente égale à $\sim 1,5 F_{\text{TH}}$. Ensuite, pour des fluences supérieures, une saturation plus ou moins importante suivant la durée d'impulsion est observée. En effet, la profondeur d'ablation sature à une valeur de ~ 150 nm pour des impulsions de 15 fs, alors que pour les impulsions de 100 fs la saturation est beaucoup moins importante (profondeur de ~ 250 nm à $2,5 F_{\text{TH}}$).

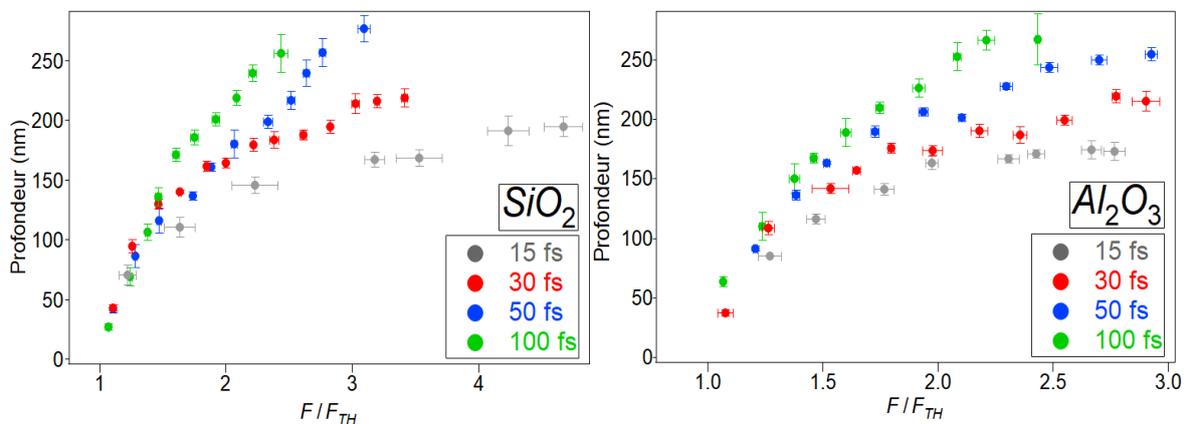


Figure 23 : Evolution des profondeurs d'ablation (mesurées au microscope confocal) aux différentes durées d'impulsions des deux matériaux en fonction de la fluence incidente normalisée à la fluence seuil. L'influence des effets nonlinéaires a été mesurée à 15 fs partir de $3 F_{\text{TH}}$ (SiO_2) et $2,9 F_{\text{TH}}$ (Al_2O_3). A 30 fs ils ont été mesurés à partir de $2,5 F_{\text{TH}}$ (SiO_2) et $2,2 F_{\text{TH}}$ (Al_2O_3).

Le comportement du saphir est proche de celui de la silice fondue, avec des profondeurs d'ablation saturant à des valeurs plus faibles lorsque les impulsions sont plus courtes. Avec, par exemple, une profondeur d'ablation saturant à ~ 160 nm à 15 fs et une profondeur atteignant ~ 250 nm à $2 F_{\text{TH}}$ pour une impulsion de 100 fs. Dans les deux matériaux cette saturation indique que l'onde incidente interagit avec un plasma ayant dépassé la densité critique, le gaz d'électrons libres généré empêche la pénétration du faisceau en profondeur dans le matériau. Cette effet de miroir plasma est

exacerbé aux courtes durées d'impulsion car l'intensité est plus importante, c'est pour cela qu'à une fluence donnée (au-delà de $1,5 F_{th}$) les cratères sont moins profonds pour les durées d'impulsion les plus courtes.

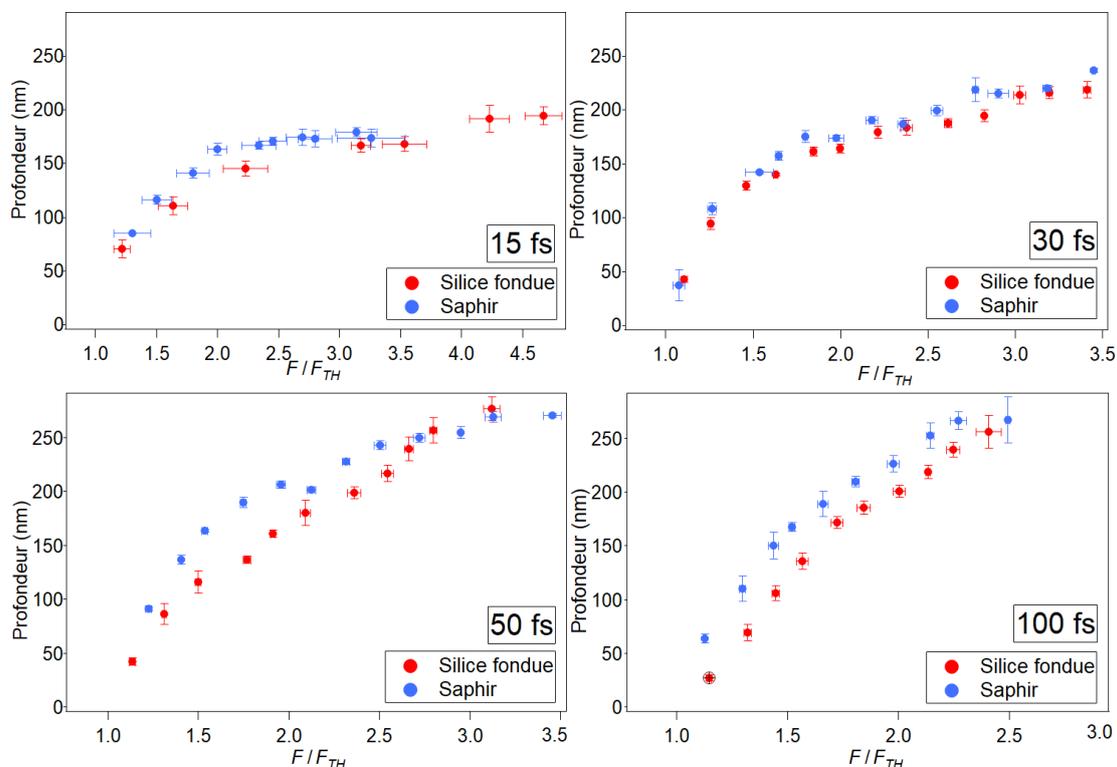


Figure 24: Comparaison de l'évolution des profondeurs des cratères d'ablation (mesurées au microscope confocal) pour SiO_2 (rouge) et Al_2O_3 (bleu) à chaque durée d'impulsion.

La comparaison entre les deux matériaux (Fig. 24) montre que les cratères sont plus profonds dans le saphir que dans la silice à fluence normalisée égale (soit dans des conditions d'excitation similaires). Cela suggère que le plasma généré au-delà de la fluence seuil dans SiO_2 est plus dense et donc que la réflectivité augmente plus rapidement. Dans la partie suivante nous allons utiliser ces mesures combinées aux mesures de réflectivité pour déterminer les caractéristiques du plasma au-delà du seuil d'ablation.

4.4.5.2. Caractéristiques du plasma au-delà du seuil d'ablation

Dans cette partie nous allons estimer les caractéristiques du plasma généré par une impulsion égale au double de la fluence seuil d'ablation. La mesure des profondeurs d'ablation permet d'avoir une estimation de la profondeur de pénétration optique dans le matériau. En effet, dans les matériaux diélectriques la diffusion hors du volume d'absorption est faible, nous faisons donc l'approximation que les profondeurs d'ablation mesurées sont du même ordre que l'épaisseur de peau au centre du faisceau.

Pour compléter l'analyse et obtenir les caractéristiques du plasma (densité électronique et fréquence de collision) on utilise le modèle de Drude-Lorentz comme nous l'avons fait au seuil dans la partie 4.4.4 (Fig. 21). Pour déterminer les valeurs de densité électronique et la fréquence de collision avec ce modèle, la valeur de réflectivité de la face avant des échantillons doit d'abord être estimée. Pour cela nous utilisons les résultats obtenus dans la partie 4.4.2 lors de la mesure de réflectivité d'un échantillon de SiO₂ à faces non parallèles. Dans cette partie, nous avons montré que la réflectivité de la face avant reste à sa valeur au repos lorsque la fluence incidente est inférieure à la fluence seuil, puis augmente pour des fluences supérieures au seuil. Cela signifie que la densité électronique générée pour des fluences inférieures ou égales au seuil n'est pas assez importante pour que la réflectivité augmente. Dans les échantillons à faces parallèles, la chute de la réflectivité totale vient du fait que le plasma généré a un fort coefficient d'absorption masquant la contribution de la face arrière. L'augmentation de la réflectivité mesurée sur les échantillons à faces parallèles au-delà de la fluence seuil (Fig. 5, 6 et 20) peut donc être attribuée majoritairement à une augmentation de la réflectivité de la face avant.

Pour estimer l'évolution de la réflectivité de la face avant au-delà du seuil pour les échantillons à faces parallèles à partir des valeurs de réflectivité totale mesurées, nous effectuons une normalisation de ces courbes. La réflectivité totale mesurée à la fluence seuil est ainsi fixée dans chaque cas comme étant égale à R_0 (coefficient de Fresnel au repos), comme mesuré lors de l'expérience avec l'échantillon à faces non parallèles.

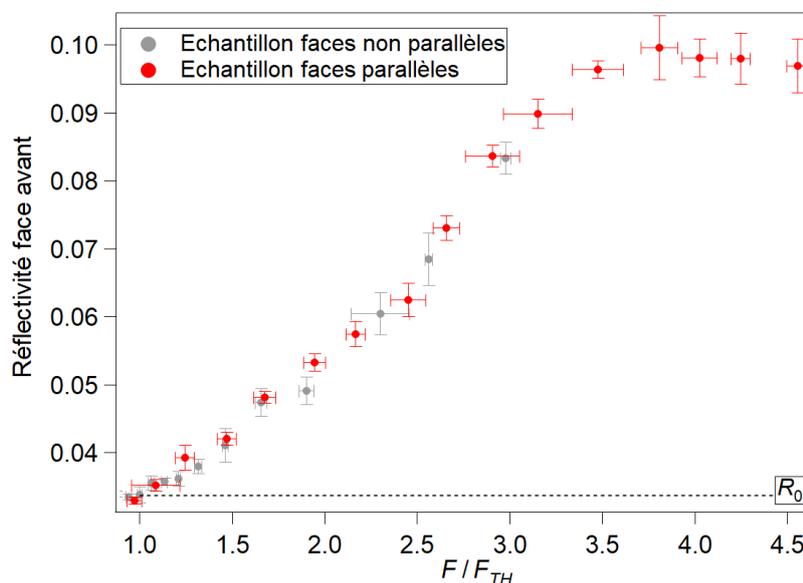


Figure 25: Evolution de la réflectivité de la face avant d'un échantillon de SiO₂ irradié par une impulsion de 30 fs. Les données en gris sont issues de l'expérience avec l'échantillon à faces non parallèles. Les données en rouge sont calculées à partir des mesures de réflectivité de l'échantillon à faces parallèles.

Pour tester la justesse de cette méthode, nous avons tracé l'évolution de la réflectivité d'un échantillon de SiO₂ irradié par une impulsion de 30 fs sur la figure 25. Les données

obtenues avec l'expérience sur l'échantillon prismatique (mesure directe de réflectivité face avant) sont comparées aux données calculées à partir des mesures de réflectivité totale. Un bon accord est obtenu entre les deux expériences, ce qui permet de valider cette approche et de l'utiliser sur l'ensemble des courbes de réflectivité. Ainsi, sur la figure 26 nous traçons l'évolution des valeurs de réflectivité de la face avant des échantillons calculées pour l'ensemble des expériences, à partir des mesures de réflectivité totale.

Pour caractériser l'évolution du plasma nous nous plaçons à une fluence incidente égale à 2 fois la fluence seuil d'ablation. A l'aide de la mesure de réflectivité de la face avant (Fig. 26) on calcule les valeurs de densité électronique et d'épaisseur de peau correspondantes avec le modèle de Drude. Ce calcul a été fait pour différentes valeurs de fréquence de collision électronique. La comparaison entre l'épaisseur de peau calculée pour chaque fréquence de collision et la profondeur d'ablation mesurée permet d'obtenir le couple de valeur densité électronique-fréquence de collision correspondant. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4.

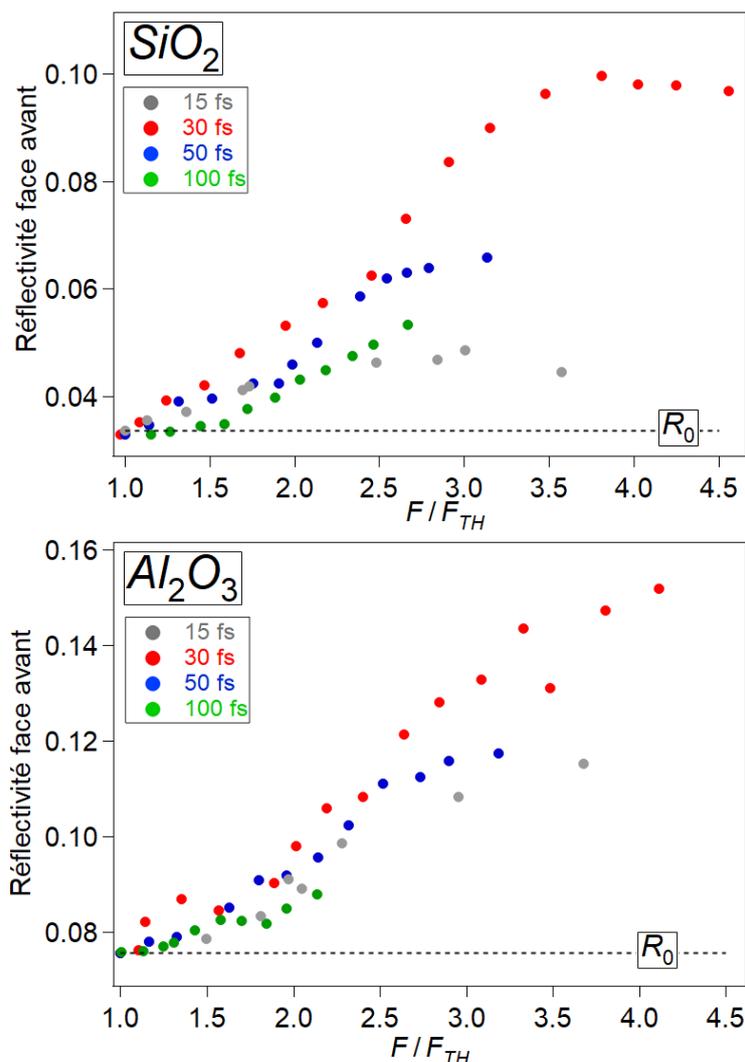


Figure 26 : Evolution de la réflectivité de la face avant des échantillons de SiO_2 (haut) et Al_2O_3 (bas) en fonction de la fluence incidente pour les 4 durées d'impulsion.

		15 fs	30 fs	50 fs	100 fs
SiO₂	Réfectivité de la face avant	0,045	0,055	0,046	0,043
	n_e Drude (cm ⁻³)	3,20 10 ²¹	3,02 10 ²¹	2,87 10 ²¹	2,79 10 ²¹
	Fréquence de collision (s ⁻¹)	2,0 10 ¹⁵	1,09 10 ¹⁵	1,00 10 ¹⁵	8,33 10 ¹⁴
	Épaisseur de peau (nm)	145	159	177	200
	Profondeur ablation (nm)	143	160	176	199
Al₂O₃	Réfectivité de la face avant	0,092	0,093	0,091	0,085
	n_e Drude (cm ⁻³)	4,41 10 ²¹	4,38 10 ²¹	4,33 10 ²¹	4,28 10 ²¹
	Fréquence de collision (s ⁻¹)	5,26 10 ¹⁴	4,73 10 ¹⁴	3,88 10 ¹⁴	3,33 10 ¹⁴
	Épaisseur de peau (nm)	157	170	197	227
	Profondeur ablation (nm)	155	173	198	226

Tableau 4 : Caractéristiques du plasma d'électrons libres à une fluence égale à 2 fois la fluence seuil.

Lorsque l'on compare les résultats à la fluence seuil (tableau 3) et à 2 fois la fluence seuil (tableau 4) on observe une augmentation de la réflectivité, ce qui est causé à la fois par une augmentation de la densité d'électrons libres et par l'augmentation de la fréquence de collision électronique. Lorsque la fluence incidente augmente au-delà du seuil, le plasma sur-dense entraîne un confinement de l'absorption dans un volume de plus en plus réduit.

L'utilisation d'impulsions plus courtes exacerbe le phénomène de confinement de l'absorption. Pour les deux matériaux on mesure un volume d'absorption se réduisant lorsque la durée d'impulsion diminue. Le plasma généré a donc une densité électronique supérieure pour les courtes durées d'impulsions. La densité critique est atteinte plus tôt au cours de l'impulsion et une plus grande partie de l'énergie est réfléchi.

4.4.5.3. Intérêt des impulsions ultracourtes

En utilisant les volumes des cratères d'ablation, mesurés au microscope confocal, deux paramètres d'efficacité peuvent être définis. Le paramètre d'efficacité d'ablation η_{inc} est égal au ratio entre le volume ablaté et l'énergie incidente, et le second paramètre η_{abs} est égal au ratio entre le volume ablaté et l'énergie absorbée.

L'efficacité d'ablation η_{inc} permet d'estimer de manière directe le volume ablaté en connaissant la fluence incidente et le paramètre η_{abs} donne des informations sur l'efficacité avec laquelle l'énergie absorbée est utilisée pour ablater. L'évolution de ces paramètres pour les deux matériaux est tracée sur la figure 27.

À une fluence donnée, l'efficacité η_{inc} est plus élevée lorsque la durée d'impulsion est plus courte. Par exemple, pour SiO₂ à une fluence de 5 J/cm² l'efficacité est égale à 3,2 $\mu\text{m}^3/\mu\text{J}$ à 15 fs et à 0,4 $\mu\text{m}^3/\mu\text{J}$ à 100 fs. Pour les deux matériaux diélectriques étudiés ici,

l'utilisateur d'un procédé technologique voulant optimiser l'efficacité d'ablation aura tout intérêt à utiliser des impulsions ultra-courtes.

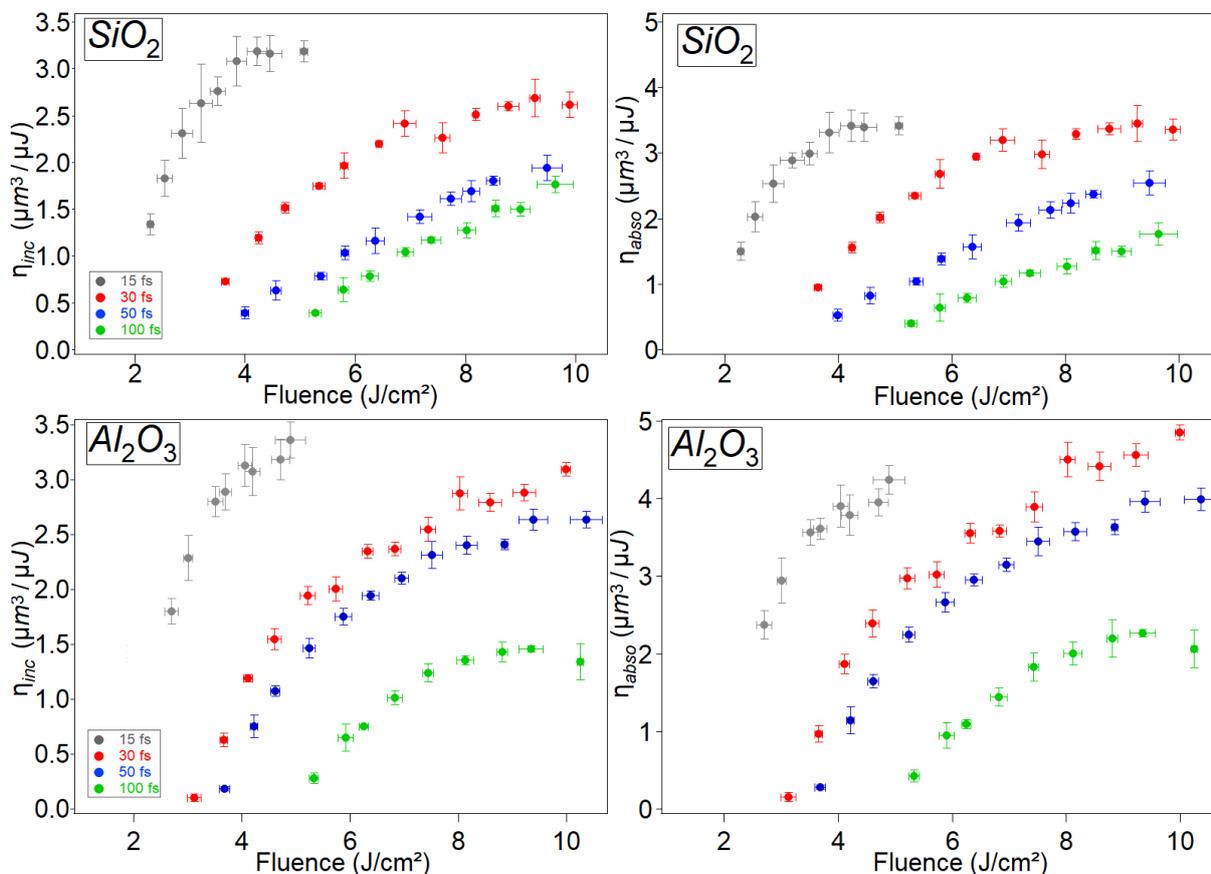


Figure 27 : Paramètre d'efficacité d'ablation : $\eta_{inc} = \frac{V_{ablaté}}{E_{inc}}$ (Gauche) et paramètre $\eta_{abs} = \frac{V_{ablaté}}{E_{absorbée}}$ (Droite) en fonction de la fluence incidente pour les deux matériaux.

De même, l'évolution de l'efficacité de l'énergie absorbée montre qu'à fluence égale, l'énergie absorbée entraîne un volume d'ablation plus grand pour les courtes durées d'impulsion. Les mesures de bilan d'énergie présentées dans la partie 4.4.1 (figures 5 et 6) montrent que lorsque la fluence incidente dépasse 5 J/cm^2 le coefficient d'absorption est très proche pour les différentes durées d'impulsion (excepté à 15 fs, où la configuration expérimentale différente peut influencer le résultat). En revanche le volume d'ablation est plus important aux courtes durées d'impulsions quelle que soit la fluence, ce qui explique que l'efficacité η_{abs} soit supérieure pour les courtes durées d'impulsion.

4.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons caractérisé l'interaction entre une impulsion ultracourte et des matériaux diélectriques (SiO_2 et Al_2O_3) sur une large gamme de fluence à l'aide d'une expérience de bilan d'énergie.

Les différentes étapes du scénario général de l'évolution de l'absorption en fonction de la fluence incidente sont résumées sur la figure 28. Cette figure correspond à l'absorption d'une impulsion de 30 fs par la silice fondue, mais le scénario qualitatif est le même pour les deux matériaux aux différentes durées d'impulsions utilisées. Initialement, pour de faibles fluences incidentes (étape 1), le matériau est transparent. Aucune absorption n'est mesurée. Puis, lors de l'étape 2, on mesure une forte augmentation de l'absorption. Dans ce régime de faible intensité, pour les matériaux étudiés ici, l'absorption est dominée par l'ionisation multiphoton (d'ordre 6) dans un matériau restant transparent durant toute la durée de l'impulsion. Nous avons pu déterminer la valeur de section efficace multiphoton d'ordre 6 dans les deux matériaux avec un bon accord avec la théorie de Keldysh. La section efficace multiphoton est plus élevée dans le saphir où on mesure un déclenchement de l'absorption pour des intensités plus faibles. La section efficace mesurée est constante en fonction de la durée d'impulsion dans SiO₂. Pour Al₂O₃, en revanche, elle diminue d'un ordre de grandeur entre les expériences à 15 et 100 fs.

Ensuite, lorsqu'une valeur seuil de densité électronique a été créée pendant l'impulsion ($\sim 2,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour SiO₂ et $\sim 1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour Al₂O₃), une partie non négligeable de l'énergie laser est absorbée linéairement par collisions avec les électrons. Cette étape correspond à l'étape 3 de la figure 24. L'absorption MPI est dominante au début de l'étape 3. Puis, lorsque la fluence incidente augmente, le plasma est de plus en plus dense. L'absorption à un photon est de plus en plus efficace, augmentant la température électronique du plasma et la probabilité d'ionisation par impact.

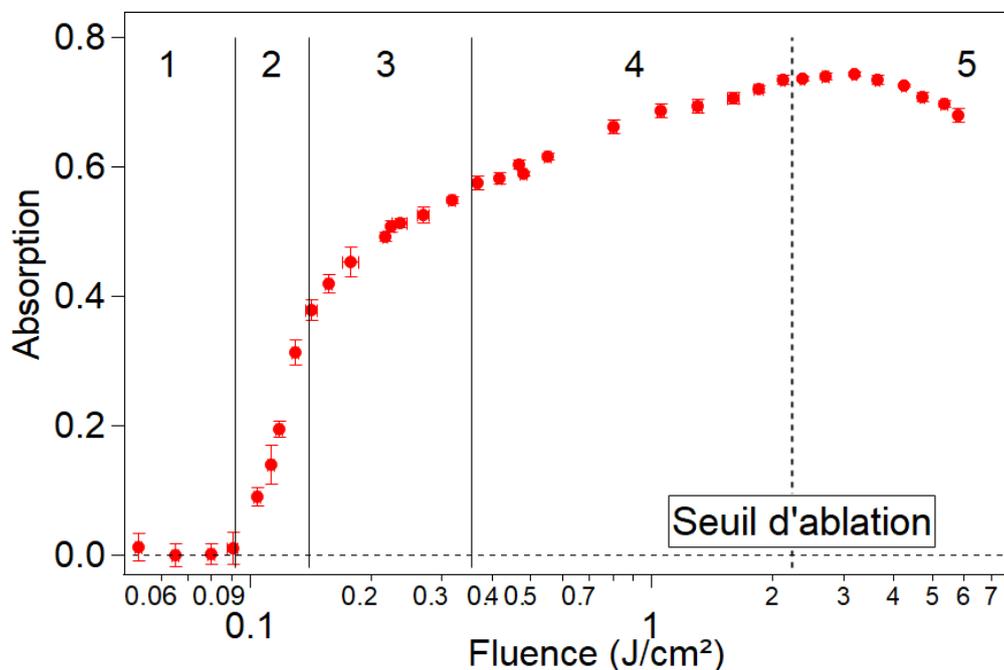


Figure 28: Différentes étapes de l'évolution de l'absorption d'une impulsion ultracourte par un matériau diélectrique. Ici, pour une impulsion de 30 fs sur un échantillon de SiO₂.

Dans l'étape 4, l'impulsion laser dépasse une certaine intensité ($\sim 6,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ pour SiO_2 et $\sim 7,1 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ pour Al_2O_3). La force pondéromotrice du champ augmente l'ordre d'absorption multiphoton, limitant ainsi son efficacité. L'augmentation de l'absorption jusqu'à la fluence seuil est alors dominée par le mécanisme de Bremsstrahlung Inverse, et on observe une évolution linéaire de l'énergie absorbée (Fig. 19).

La mesure d'énergie absorbée combinée aux mesures de réflectivité nous a aussi permis de caractériser l'interaction pour des fluences égales à la fluence seuil. Une énergie absorbée plus faible est mesurée pour de courtes durées d'impulsion (Fig. 7). En effet, l'utilisation d'impulsion plus courte permet une ionisation plus efficace, la densité d'électrons libres est plus élevée et l'impulsion est absorbée dans un volume réduit. On observe la même tendance pour les deux matériaux avec un volume d'absorption se réduisant lorsque l'on réduit la durée d'impulsion. La comparaison entre les deux matériaux montre qu'à la fluence seuil un plasma plus dense est créé dans le saphir ce qui est en bon accord avec sa section efficace multiphoton plus élevée. Cependant, la fréquence de collision électronique calculée pour ce matériau est plus faible compte tenu de la section efficace IB plus élevée dans la silice fondue rendant le chauffage de la population électronique plus efficace dans cette dernière.

Enfin, sur l'étape 5 de la figure 28, pour des fluences incidentes supérieures aux fluences seuil, on mesure une augmentation de la réflectivité des matériaux ce qui est caractéristique d'un miroir plasma. Pour les impulsions les plus courtes, la densité critique est dépassée plus tôt au cours de l'impulsion et une plus grande fraction d'énergie est réfléchi. On mesure alors une valeur de réflectivité plus élevée aux courtes durées d'impulsion. En parallèle, l'évolution de la transmission cesse de diminuer et tend vers une valeur constante. On mesure une absorption restant constante, et pouvant même diminuer dans les cas où le miroir plasma est le plus prononcé (durées d'impulsions les plus courtes). Avec un calcul utilisant le modèle de Drude-Lorentz et les profondeurs d'ablation mesurées au microscope confocal, on mesure un volume d'absorption se réduisant lorsque la fluence augmente au-delà du seuil, le plasma étant de plus en plus dense.

Enfin, l'étude des cratères d'ablation permet de montrer que l'utilisation d'impulsions plus courtes dans les matériaux diélectriques améliore l'efficacité d'ablation. A une fluence incidente donnée, le volume ablaté est plus élevé en utilisant les durées d'impulsions les plus courtes.

Bibliographie

1. L. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave", *Sov. Phys. JETP*, vol. 20, no. 5, p. 1307 (1965)
2. A. Vaidyanathan, T.W. Walker and A.H. Guenther, "The relative roles of avalanche multiplication and multiphoton absorption in laser-induced damage of dielectrics", *IEEE J. Quantum Electron.* QE-16, 89 (1980)
3. A. Couairon, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, "Filamentation and damage in fused silica induced by tightly focused femtosecond laser pulses", *Phys. Rev. B* 71, 125435 (2005)
4. M.V. Fischetti, D.J. DiMaria, S.D. Brorson, T.N. Theis, and J.R. Kirtley, "Theory of high-field electron transport in silicon dioxide. *Phys. Rev. B*, 31:8124 (1985)
5. L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz, "Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica", *Phys. Rev. Lett.* 89, 186601 (2002)
6. A.Q. Wu, I.H. Chowdhury, X. Xu, "Femtosecond laser absorption in fused silica: numerical and experimental investigation", *Phys. Rev. B* 72, 085128 (2005)
7. V.V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy and D. von der Linde, "Multiphoton ionization in dielectrics: comparison of circular and linear polarization", *Phys. Rev. Lett.* 97, 237403 (2006)
8. M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, "Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics," *Phys. Rev. Lett.* 80, 4076 (1998)
9. B. Chimier, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal, and J.C. Kieffer, "Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime", *Phys. Rev. B*, 84:094104 (2011)
10. C. Zener, "A theory of electrical breakdown of solid dielectrics", *Proc. R. Soc. A*, vol. 145, p. 523 (1934)
11. B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, and M.D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. B* 53, 1749 (1996)
12. M. Lebugle, Etude des phénomènes d'absorption laser en régime femtoseconde pour l'ablation de matériaux diélectriques, (PhD thesis, LP3, Marseille, 2013)

13. R.T. Williams and K.S. Song, "The self-trapped exciton", *J. of Phys. and Chem. of Solids*, 51, 679 (1990)
14. P.N. Saeta, and B.I. Greene, "Primary relaxation processes at the band edge of SiO₂", *Phys. Rev. Lett.* 70, 3588 (1993)
15. P. Audebert, Ph. Daguzan, A. Dos Santos, J.C. Gauthier, J.P. Geindre, S. Guizard, G. Hamoniaux, K. Krastev, P. Martin, G. Petite, and A. Antonetti, "Space-time observation of an electron gas in SiO₂", *Phys. Rev. Lett.* 73, 1990 (1994)
16. P. Martin, S. Guizard, Ph. Daguzan, G. Petite, P. d'Oliveira, P. Meynadier, and M. Perdrix, "Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals", *Phys. Rev. B*, 55, 5799 (1997)
17. F. Quéré, S. Guizard, P. Martin, G. Petite, O. Gobert, P. Meynadier, M. Perdrix, "Ultrafast carrier dynamics in laser-excited materials: subpicosecond optical studies," *Appl. Phys. B* 68, 459 (1999)
18. A.M. Prokhorov, V.I. Konov, I. Ursu, I.N. Mihailescu, "Laser heating of metals", *The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics* (1990)
19. C. Pasquier, *Ablation d'une cible solide diélectrique par une impulsion ultrabrève dans l'air*, (PhD thesis, LP3, 2018)
20. I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica", *J. Opt. Soc. Am.* 55, 1205-1208 (1965)
21. I. H. Malitson, M. J. Dodge, "Refractive Index and Birefringence of Synthetic Sapphire", *J. Opt. Soc. Am.* 62, 1405 (1972)
22. N. Varkentina, N. Sanner, M. Lebugle, O. Utéza, and M. Sentis, "Absorption of single 500 fs laser pulse at the surface of fused silica: energy balance and ablation efficiency," *J. Appl. Phys.* 114, 173105 (2013)
23. J.R. Peñano, P. Sprangle, B. Hafizi, W. Manheimer, and A. Zigler, "Transmission of intense femtosecond laser pulses into dielectrics," *Phys. Rev. E* 72, 036412 (2005)
24. A. Mermillod-Blondin, *Analysis and optimization of ultrafast laser-induced bulk modifications in dielectric materials*, (PhD thesis, Laboratoire Hubert Curien, 2007)
25. T. Q. Jia, Z.Z. Xu, R.X. Li, D.H. Feng, X.X. Li, C.F. Cheng, H.Y. Sun, N.S. Xu, and H.Z. Wang, "Mechanisms in fs-laser ablation in fused silica", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 9, 5166 (2004)
26. J. R. Peñano, P. Sprangle, B. Hafizi, W. Manheimer and A. Zigler, "Transmission of intense femtosecond laser pulses into dielectrics", *Phys. Rev E* 72, 036412 (2005)
27. G.M Petrov and J. Davis, "Interaction of intense ultra-short laser pulses with dielectrics", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 4, 025601 (2008)

28. G. Kaye and T. Laby, Table of Physical and Chemical Constants. Longman, New York, (1986)
29. E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, and V.V. Pishchik, Sapphire: Material, Manufacturing, Applications. Springer, (2009)
31. S. Ciraci and I.P. Batra, "Electronic-structure of alpha-alumina and its defect states", Phys. Rev. B, 79, 982 (1983)
32. S.S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R.E. Russo, G. Petite, and P. Martin, "Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics," Appl. Phys. A 79, 1695 (2004).
33. M. Abramowitz and I. A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions, With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, Dover Publications", Inc. New York, NY, USA (1974)
34. E. G. Gamaly and A. V. Rode, "Transient optical properties of dielectrics and semiconductors excited by an ultrashort laser pulse", J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 31, No. 11 (2014)

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de l'interaction entre des impulsions laser ultracourtes et des matériaux métalliques et diélectriques. Malgré le fort intérêt porté à l'interaction laser en régime femtoseconde, dans la recherche académique ou l'industrie, peu de données expérimentales sont disponibles pour des durées d'impulsions inférieures à 100 fs. Au cours de cette thèse nous avons donc obtenu un ensemble de résultats expérimentaux (seuil d'ablation, mesure d'absorption) sur différents matériaux en utilisant des impulsions allant de 15 à 100 fs. Ces résultats nous ont permis d'étudier les mécanismes d'interaction prenant place à l'échelle temporelle de l'impulsion.

Dans le premier chapitre, nous avons introduit le scénario classique de l'interaction laser-matière en régime de flux modéré (Intensité de 10^{12} - 10^{15} W/cm²) pour des impulsions ultracourtes (femtosecondes) en décrivant les mécanismes entrant en jeu au cours des différentes étapes. A l'aide de cette description nous avons pu sélectionner les matériaux étudiés au cours de ce travail. Quatre métaux (Al, Cu, Ni, W) et deux diélectriques (SiO₂ et Al₂O₃) ont été choisis pour leurs propriétés différentes, permettant par la suite de sonder l'importance de ces caractéristiques

Les premiers résultats obtenus, présentés dans le chapitre 2, concernent l'évolution des seuils d'ablations des métaux et des diélectriques, pour des durées d'impulsions allant de 15 à 100 fs (Fig. 1). Cette gamme de durée ayant été peu explorée expérimentalement, les mesures réalisées permettent d'étendre les connaissances expérimentales de tenue au flux au régime ultracourt.

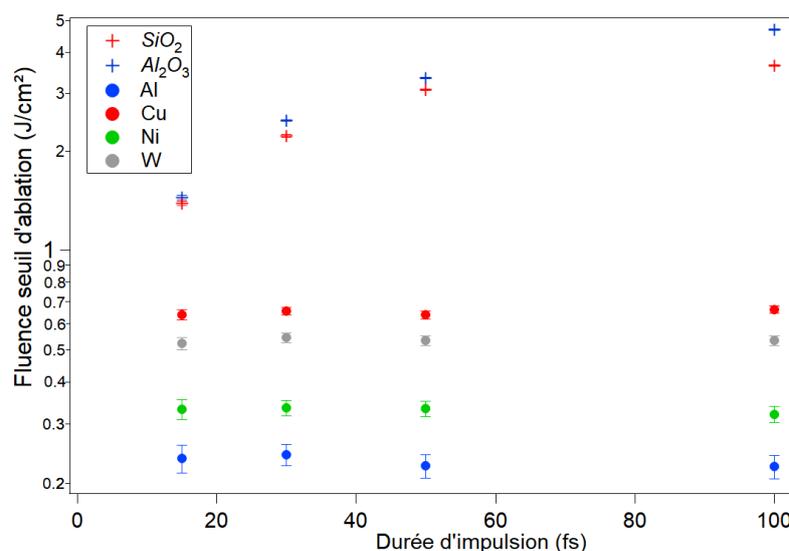


Figure 1 : Evolution des seuils d'ablation des matériaux étudiés au cours de ce travail de thèse, pour des durées d'impulsions de 15 à 100 fs.

Une première différence importante apparaît ici entre les métaux et les diélectriques. Pour chaque métal, la valeur de la fluence seuil d'ablation mesurée est constante sur la gamme de durée d'impulsion étudiée. La constance de la valeur du seuil d'ablation en fonction de la durée d'impulsion, pour des durées inférieures au temps de couplage électron-phonon est un résultat connu [1] au-delà de 100 fs. Les résultats obtenus ici permettent d'étendre cette loi d'échelle aux impulsions de quelques cycles optiques.

Contrairement aux métaux, dans les matériaux diélectriques la fluence seuil d'ablation varie fortement en fonction de la durée d'impulsion. Les diélectriques sont initialement transparents à la longueur d'onde de 800 nm. Une population d'électrons libres doit être créée par photoionisation pour les rendre absorbants. Dans SiO_2 et Al_2O_3 , à faible intensité, la création d'une population d'électrons libres se fait majoritairement par mécanisme d'absorption multiphoton d'ordre 6. Puis, lorsque l'intensité augmente, de l'absorption à un photon par les électrons excités vers la bande de conduction peut avoir lieu. Si le plasma créé est suffisamment dense et chaud, des mécanismes d'ionisation par impact peuvent aussi participer à l'ionisation du matériau. L'absorption est donc directement dépendante de l'intensité laser. A fluence égale, les durées d'impulsion plus courtes ont une intensité plus élevée, ce qui explique les valeurs de seuil plus faibles aux courtes durées d'impulsion.

La comparaison quantitative entre les deux types de matériau montre des valeurs de seuil d'ablation systématiquement supérieures dans les diélectriques. Une explication à cet écart vient du fait que, contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques doivent absorber une quantité d'énergie nécessaire à la promotion des électrons de valence vers la bande de conduction. L'absorption de l'énergie incidente étant plus efficace aux courtes durées d'impulsions (car l'intensité est plus élevée) cela explique les valeurs de seuil plus proches entre métaux et diélectriques pour une durée d'impulsion de 15 fs.

Suite à l'obtention de ces premiers résultats, nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'absorption et à leurs conséquences sur les matériaux lors de l'interaction avec une large gamme de fluences incidentes (de $0,1 \text{ J/cm}^2$ à 10 J/cm^2). Pour cela, nous avons utilisé un montage expérimental mesurant à chaque impulsion les fractions d'énergie réfléchi et transmise. Grâce à ces mesures nous avons eu accès à l'évolution de l'énergie absorbée par les échantillons sur toute la gamme de fluences incidentes, aux durées d'impulsions allant de 15 à 100 fs.

Ces mesures de bilan d'énergie ont d'abord été réalisées sur les métaux (chapitre 3) où nous avons mesuré l'évolution de la fraction d'énergie réfléchi en fonction de la fluence incidente. Pour l'ensemble des métaux, lors de l'irradiation par une fluence égale au seuil d'ablation, la réflectivité mesurée est égale à la réflectivité au repos. A partir de ce résultat nous avons utilisé des simulations basées sur le modèle à deux températures et le modèle de Drude-Lorentz, pour étudier l'évolution de la réflectivité au seuil d'ablation. Ces simulations, comparées aux résultats expérimentaux, ont permis de distinguer les métaux en fonction de leurs caractéristiques électroniques (densité d'états) :

- Pour l'aluminium, qui a une densité d'états proche du modèle de l'électron libre, les modèles à deux températures et de Drude-Lorentz permettent de décrire l'absorption au seuil d'ablation.

- Le tungstène a des caractéristiques électroniques plus complexes que l'aluminium, mais la faible densité d'états autour du niveau de Fermi fait que les collisions inter-bandes jouent un rôle modéré pour des excitations de l'ordre de la fluence seuil. Les modèles utilisés (TTM et Drude-Lorentz) sont donc aussi en bon accord avec les résultats expérimentaux.

- Le cuivre et le nickel sont caractérisés par la présence d'une forte densité d'états associés à la bande d, proche du niveau de Fermi. Suite à l'excitation des électrons, une population électronique non-thermalisée persiste pendant un temps pouvant être supérieur à la durée d'impulsion. Le modèle à deux températures faisant l'approximation d'une population électronique instantanément thermalisée, il ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux. Nous avons donc développé un modèle simple, prenant en compte la population électronique non-thermalisée dans le calcul de la fréquence de collision effective.

Lorsque la fluence incidente augmente bien au-delà du seuil d'ablation, une chute de la réflectivité a été mesurée pour l'ensemble des métaux. A ce niveau d'excitation, la structure de bande initiale n'a plus d'influence sur la fréquence de collision et le modèle de Drude peut être appliqué pour les quatre métaux étudiés.

Enfin, l'étude des cratères d'ablation a permis de questionner l'utilité des impulsions de durées inférieures à 100 fs pour l'usinage des métaux. Nous avons pour cela défini l'efficacité d'ablation comme étant le ratio entre le volume ablaté et la fluence incidente. Les résultats de cette étude montrent que l'efficacité d'ablation n'est pas dépendante de la durée d'impulsion. Dans un objectif d'usinage des métaux, l'utilisation d'impulsions ultra-courtes (inférieures à 100 fs) n'apporte donc pas d'avantages expérimentaux particuliers.

L'expérience de bilan d'énergie a ensuite été réalisée sur les matériaux diélectriques. Nous avons ainsi obtenu les fractions d'énergie transmise et réfléchi en fonction de la fluence et de la durée d'impulsion. Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques sont initialement transparents, et leur coefficient d'absorption varie fortement pour des fluences inférieures au seuil d'ablation. Ainsi, en comparant l'évolution de l'absorption et de la réflectivité à des simulations, nous avons pu caractériser les mécanismes d'absorption à différents niveaux d'excitation.

Pour des fluences très inférieures au seuil, nous avons montré que la population d'électrons libres est créée par ionisation multiphoton (MPI) d'ordre 6, dans un matériau restant transparent pendant l'impulsion. Nous avons ainsi obtenu les sections efficaces MPI de la silice fondue et du saphir, qui sont en bon accord avec le modèle de Keldysh. Lorsque la fluence incidente augmente, le plasma créé devient suffisamment dense et une partie de l'impulsion est absorbée linéairement par les électrons. La densité électronique augmente avec l'augmentation de la fluence incidente et le volume d'absorption se réduit progressivement. Le plasma généré étant de plus en plus dense, la

probabilité d'absorption à un photon augmente, et le développement de l'ionisation par impact devient possible.

Nous avons ensuite pu caractériser le plasma pour des fluences égales à la fluence seuil. Pour les deux matériaux la densité électronique du plasma est légèrement sur-critique, la fréquence de collision étant plus élevée dans la silice fondue que dans le saphir. Lorsque la fluence augmente au-delà du seuil d'ablation, on mesure une augmentation de la réflectivité de la face avant des échantillons. En combinant une étude des cratères d'ablation et une mesure de la réflectivité de la face avant, nous avons montré que le volume d'absorption se réduisait lorsque la fluence augmente, générant un plasma plus dense et plus chaud.

Contrairement aux métaux, l'utilisation d'impulsions plus courtes permet d'optimiser le ratio entre le volume ablaté et l'énergie incidente. En effet, à une fluence incidente donnée, l'efficacité d'ablation est supérieure pour les durées d'impulsions les plus courtes.

En conclusion, il est intéressant de comparer les caractéristiques des différents matériaux au seuil d'ablation obtenues dans les chapitres 3 et 4. Nous les avons résumées dans le tableau 1. Les valeurs de densité d'énergie absorbées au seuil pour les métaux ont été déduites des mesures de réflectivité, en considérant une absorption dans un volume cylindrique ayant pour rayon le waist du faisceau et pour profondeur la profondeur d'absorption inscrite dans le tableau 1. Pour les diélectriques cette valeur provient du critère sur la densité d'énergie absorbée U_b devant dépasser la somme de l'énergie nécessaire au chauffage et à la décomposition de l'échantillon.

	Al	Cu	Ni	W	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Densité électronique (cm ⁻³)	1,63 10 ²³	8,51 10 ²²	1,82 10 ²³	1,26 10 ²³	4,2 10 ²¹	2,7 10 ²¹
Fréquence de collision (s ⁻¹)	6,5 10 ¹⁴	2,2 10 ¹⁴	7,6 10 ¹⁴	6,0 10 ¹⁴	3-5 10 ¹⁴	6-12 10 ¹⁴
Profondeur d'absorption (nm)	7,3	28,7	14,6	22,7	175-270	170-260
Densité d'énergie absorbée (kJ.cm ⁻³)	21,5	4,5	35,1	57,9	62,0	54,0
Enthalpie d'évaporation (métaux) U_b (diélectriques) (kJ/cm ⁻³)	29,4	42,2	56,2	87,0	62,0	54,0

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux au seuil d'ablation.

Les densités d'énergie absorbées sont finalement du même ordre de grandeur dans les métaux (excepté le cuivre) et les diélectriques. En effet, les fluences seuils d'ablation sont plus élevées dans le cas des diélectriques, mais la profondeur de pénétration optique aussi. Les matériaux diélectriques étant initialement transparents, la profondeur d'absorption est directement liée à la dynamique de photoionisation du

matériau. Malgré une forte ionisation au seuil (plasma sur-critique), la densité électronique atteinte reste inférieure à celles des métaux au repos. De ce fait, la profondeur de pénétration optique des diélectriques est largement supérieure aux métaux et une plus grande énergie incidente est nécessaire pour atteindre des densités d'énergie équivalentes.

L'utilisation d'impulsion femtosecondes ne permet finalement pas d'obtenir des transformations pour des densités d'énergie absorbée beaucoup plus basses que les valeurs d'enthalpie d'évaporation à l'équilibre (pour les métaux) où l'énergie de décomposition U_b (pour les diélectriques). Ces impulsions permettent cependant un confinement de l'énergie absorbée et une meilleure localisation du dépôt d'énergie.

A la suite de ces travaux, une perspective intéressante serait de poursuivre les investigations dans des conditions expérimentales semblables (durée d'impulsion et matériau) en développant un montage expérimental de type pompe-sonde permettant d'obtenir une évolution temporelle de l'absorption (réflexion et transmission). Ces résultats permettraient de confirmer les évolutions transitoires des fréquences de collision et des températures électroniques, et d'obtenir des informations sur l'évolution du matériau après l'absorption de l'impulsion. De plus, les informations obtenues sur l'évolution de l'absorption permettraient aussi de développer des stratégies d'amélioration de l'efficacité d'ablation en utilisant plusieurs impulsions, dont l'écart temporel serait optimisé. Des travaux de ce type ont déjà été réalisés avec des impulsions plus longues (supérieures à 100 fs) sur des matériaux diélectriques [2,3], et leur poursuite avec des impulsions inférieures à 100 fs sur des métaux et des diélectriques apporterait des données expérimentales complémentaires à ce travail de thèse.

En parallèle, une autre perspective est le développement de modèles prédictifs plus précis, notamment un modèle à deux températures revisité (rTTM) permettant de mieux prendre en compte la densité d'états électroniques des matériaux. Ce travail théorique a déjà été initié [4,5] et un apport de données expérimentales permettrait d'optimiser ces modèles.

Bibliographie

1. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Optical ablation by high-power short-pulse lasers", J. Opt. Soc. Am. B, 459, February (1996)
2. M. Lebugle, N. Sanner, N. Varkentina, M. Sentis, and O. Utéza, "Dynamics of femtosecond laser absorption of fused silica in the ablation regime", Journal of applied physics 116, 063105 (2014)
3. D. Puerto, W. Gawelda, J. Siegel, J. Bonse, G. Bachelier, J. Solis, "Transient reflectivity and transmission changes during plasma formation and ablation in fused silica induced by femtosecond laser pulses", Appl. Phys. A 92, 803 (2008)
4. E. Carpene, "Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two temperature model", Phys. Rev. B 74, 024301 (2006)
5. G.D. Tsibidis, "ultrafast dynamics of non-equilibrium electrons and strain generation under femtosecond laser irradiation of Nickel", Appl. Phys. A 124, 311 (2018)

