

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

« **HOUARI BOUMEDIENNE** »

FACULTÉ DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : PHYSIQUE

Spécialité : Electronique Quantique

Par : Mr. Slimane Lafane

Thème

Ablation laser d'une cible composite

Soutenu publiquement le : 21/ 09/2010, devant le jury composé de :

Mr. A. BENDIB	Professeur à l'USTHB	Président
Mr. T. KERDJA	Maître de Recherche au CDTA	Directeur de thèse
Mr. O. ZIANE	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr. M. KECHOUANE	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme. S. ABDELLI-MESSACI	Maître de Recherche au CDTA	Examinatrice

A tous ceux qui ont contribué à faire de moi ce que je suis aujourd'hui ;

en particulier, ma grand-mère « Mani », mes parents et mon défunt grand-père.

A ma petite fille Meriem.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de recherche "Interaction Laser Matière" du centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA). Il a été mené sous la direction de Mr T. Kerdja à qui j'adresse mes sincères remerciements pour tout ce qu'il m'a appris. Je le remercie également pour son assistance régulière, pour ses orientations et encouragements qui m'ont été très bénéfiques. Je le remercie aussi pour m'avoir fait confiance en me confiant le sujet dont a fait l'objet ce travail de recherche. J'espère que j'ai été à la hauteur de sa confiance.

J'exprime mes vifs remerciements au professeur A. Bendib pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement Mrs O. Ziane et M. Kechouane, professeurs à l'USTHB et Mme S. Messaci-Abedelli, maître de recherche au CDTA, d'avoir accepté de participer au jury de soutenance. Un remerciement particulier à Mme S. Abedelli-Messaci pour tout ce qu'elle m'a apporté sur le plan scientifique, moral et humain.

Mes remerciements vont également à Mrs Khiereddine, Gueduoir, Mendil et Mme Belaroussi du service caractérisation du CDTA pour les différentes caractérisations.

Je remercie tous mes collègues de travail ; en particulier Mr S. Malek et Mme K. Yahiaoui.

Je remercie tous les enseignants que j'ai eu durant ma carrière estudiantine pour tout le savoir qu'ils m'ont transmis.

Je voudrais terminer mes remerciements par un grand merci à toute ma famille qui m'a tant donné, soit sur le plan éducatif ou affectif. Un grand merci aussi à mon épouse qui m'encourage à aller de l'avant et chez qui je trouve le refuge dans les moments les plus difficiles.

Table des Matières

Introduction générale	1
Chapitre I - Processus de dépôt de couches minces par ablation laser....	8
I. Interaction laser-cible	9
I.1. Phénomènes thermiques	11
I.2. Ejection de particules	13
I.3. Phénomènes non-thermiques	14
I.4. Seuil d'ablation.....	14
I.5. Taux d'ablation.....	15
II. Formation du plasma.....	16
II.1. L'émission thermoionique.....	16
II.2. L'effet photoélectrique	17
II.3. L'ionisation de la vapeur chaude.....	17
II.3.1. L'effet Bremsstrahlung inverse.....	19
II.3.2. La photoionisation	13
II.4. La couche de Knudsen.....	21
III. Expansion du plasma.....	22
III.1. Expansion sous-vide.....	22
III.1.1. L'expansion pendant l'impulsion laser.....	23
III.1.2. L'expansion après l'impulsion laser	24
III.2. Expansion sous ambiance gazeuse	26
III.2.1. Modèle de force de viscosité.....	27
III.2.2. Modèle de l'onde de choc.....	27
III.2.3. Modèle d'Arnold et al.	32
III.2.4. Le modèle de Predtechensky et Mayorov	35
IV. Interaction plasma-substrat et croissance de la couche.....	38
VI. Effet de chaque étape du processus sur la qualité des couches déposées.....	41
VI.1. Optimisation de la fluence laser	41
VI.2. Optimisation de la pression du gaz ambiant	43
VI.3. Optimisation de la distance cible-substrat.....	44

Chapitre II- Dispositif Expérimental	52
I. Montage expérimental.....	53
I.1. Laser et focalisation.....	53
I.2. L'enceinte à cible.....	56
I.3. La cible.....	57
I.4. Le Système à vide.....	58
II. Méthodes d'analyse plasma.....	59
II.1. L'imagerie rapide.....	60
II.2. Les sondes électrostatiques.....	62
III. Microscopie Electronique à Balayage: Imagerie et analyse EDS.....	67
Chapitre III- Résultats & Discussion	74
I. Optimisation de la fluence laser.....	74
II. Etude du plasma par imagerie rapide	82
II.1. Expansion monodimensionnelle et confinement du plasma.....	84
II.2. Découplage du plasma.....	85
II.3. Etude de la dynamique du plasma	88
II.3.1. Application des modèles	90
a) Modèle de l'onde de choc	90
b) Modèle de force de viscosité	97
c) Modèle d'Arnold et al.	98
d) Modèle de Predtechensky et Mayorov	100
II.3.2. Etude de la distance d'arrêt du plasma.....	102
II.3.3. Etude de la réactivité plasma-oxygène ambiant.....	105
III. Etude de la dynamique du plasma par collecteur de charge.....	107
IV. Corrélation imagerie-collecteur de charge.....	113
V. Dépôt de couches minces $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$: Etude morphologique et stœchiométrique...	115
V.1. Etude morphologique.....	115
V.2. Etude stœchiométrique.....	118
Conclusion générale	122

Chapitre I : Processus de dépôt de couches minces par ablation laser

Le processus de dépôt de couches minces par ablation laser peut être décomposé en quatre étapes (fig. I-1):

1. L'interaction laser-cible
2. La formation du plasma
3. L'expansion du plasma
4. La nucléation et la croissance de la couche mince sur la surface d'un substrat

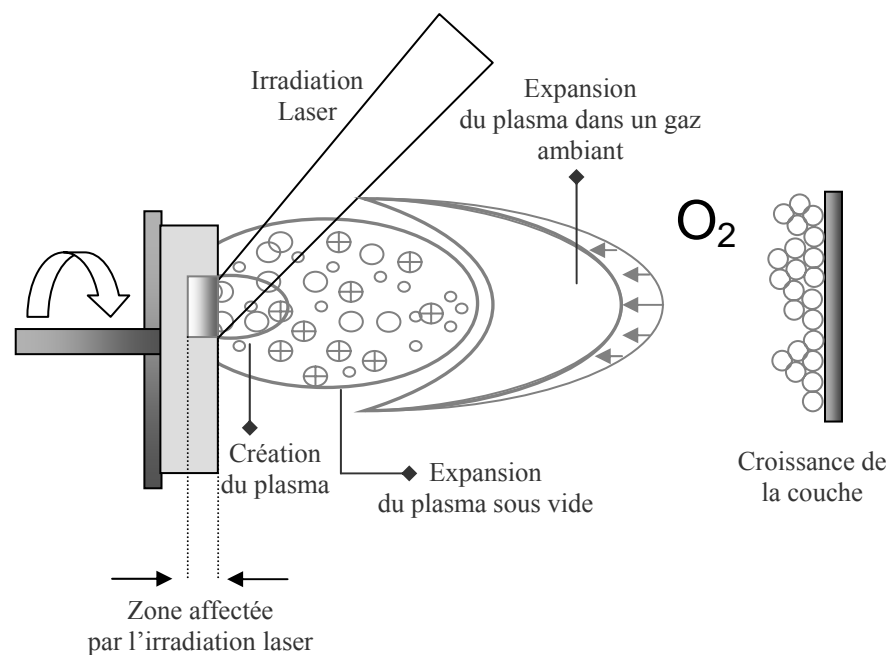


Figure I-1 : Différentes étapes du processus de dépôt de couches minces par ablation laser

L'étude et la compréhension des phénomènes physiques régissant chaque étape est importante pour le contrôle du processus et l'optimisation de la qualité (cristallisation, stœchiométrie, morphologie...) de la couche à déposer. Quels sont ces phénomènes physiques et quel est l'impact de chaque étape du processus sur les propriétés des couches déposées ? Deux questions importantes auxquelles la communauté scientifique a essayé de répondre à travers de nombreux travaux expérimentaux et théoriques d'où nous tirons notre discussion.

I. Interaction laser-cible

L'interaction laser-cible est la première étape du processus. Elle met en contribution deux éléments sources : la source d'énergie qui est le laser et la source de matière à déposer qui est le matériau constituant la cible. Le couplage entre les deux sources dépend bien évidemment de leurs propriétés comme la longueur d'onde, la durée de l'impulsion et l'intensité pour le laser et les caractéristiques optiques (coefficient de réflexion R et d'absorption $\alpha...$) et thermiques (la diffusivité thermique $D...$) pour la cible [1, 2]. Le matériau à déposer étant choisi selon ses propriétés adéquates à une application recherchée, l'efficacité de ce couplage repose principalement sur le choix du laser à utiliser.

Lors de l'irradiation d'un matériau par un rayonnement laser, une partie de l'énergie incidente est réfléchiée et l'autre partie est absorbée. Généralement, l'absorption est décrite par la loi de Beer-Lambert [2,3]:

$$I(z) = I_0(1 - R)e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (1)$$

où $I(z)$ est l'intensité du rayonnement à la profondeur Z et I_0 l'intensité incidente. La distance sur laquelle l'intensité diminue d'un facteur $1/e$ est dénommée épaisseur de peau. Elle est reliée au coefficient d'absorption par la relation suivante [3]:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (2)$$

L'énergie absorbée sur la longueur δ va ensuite se dissiper dans le matériau sur une longueur δ_{th} appelée longueur de diffusion thermique. Elle est reliée à la diffusivité thermique D ($D = k_{th}/\rho C_p$, où K_{th} est la conductivité thermique, ρ est la densité et C_p est la chaleur spécifique) et la durée de l'impulsion laser τ par [4]:

$$\delta_{th} = 2\sqrt{D\tau} \quad (3)$$

De façon générale, les matériaux présentent une augmentation du coefficient d'absorption lorsque la longueur d'onde diminue. En plus, une partie de l'énergie diffusée dans le matériau est considérée comme perte [5]. Ainsi et à partir des relations (1) et (3), il ressort que les lasers UV de courte durée d'impulsion, de l'ordre de la nanoseconde, sont les mieux indiqués pour les expériences d'ablation laser et sont les plus utilisés d'ailleurs pour

déposer une variété de matériaux [1, 2]. De ce fait, une élévation rapide de la température dans le volume affecté par l'irradiation est possible. Cela mène à une évaporation congruente des éléments de la cible qui est un objectif recherché dans le cas d'une cible composite (ce qui est notre cas). Ainsi la composition de la cible est conservée dans la matière évaporée et par conséquent dans la couche déposée sous certaines conditions favorables [4] qui seront abordées ultérieurement. Notons que 200 nm est la limite d'usage des longueurs d'ondes. En dessous de cette longueur d'onde, la forte absorption des molécules d'oxygène rend le contrôle de l'énergie laser difficile [3]. Cependant, maintenir le faisceau laser le long de sa trajectoire sous vide où sous atmosphère d'azote est une solution envisageable.

Les deux longueurs caractéristiques précédentes (δ , δ_{th}) permettent de définir deux régimes de chauffage [6,7]:

- Le chauffage surfacique si $\delta \ll \delta_{th}$: C'est le cas d'un milieu fortement absorbant ou bon conducteur de la chaleur tel que la plupart des métaux qui possèdent un coefficient d'absorption élevé [8]. Dans ce régime de chauffage, l'absorption se fait sur des profondeurs faibles (absorption en surface), et le profil de température dans le milieu pendant l'absorption est essentiellement décrit par les propriétés thermiques du milieu. Pour la modélisation on peut considérer que la source de chaleur se situe sur la surface.
- Le chauffage volumique si $\delta \gg \delta_{th}$: c'est le cas d'un milieu peu absorbant et mauvais conducteur de la chaleur, tels que les polymères et les matériaux non-métalliques [8]. Dans ce régime de chauffage, le profil de température dans le matériau pendant l'impulsion laser est essentiellement décrit par les propriétés optiques du milieu, dans la mesure où la diffusion thermique est négligeable dans cette échelle temporelle.

Jusqu'à présent nous avons décrit d'une façon sommaire l'interaction laser-cible. Qu'en est-il des mécanismes responsables de l'absorption et de la dissipation de l'énergie laser dans la cible ?

Généralement, on est confronté à trois situations différentes dans l'interaction d'une impulsion laser avec un matériau suivant sa nature de conducteur, de semi-conducteur ou d'isolant. Les deux premiers contiennent des électrons libres avec des densités différentes. Les deux derniers contiennent une énergie de gap avec des valeurs différentes. Les trois contiennent des énergies de liaison interatomique. En fonction de tous ses éléments et en considérant l'énergie laser comme un ensemble de photons d'énergie quantifié $h\nu$, deux phénomènes interviennent lors d'une irradiation d'un matériau [3]:

- Phénomènes dit thermiques qui conduisent à une élévation de la température de la cible pour arriver finalement à sa vaporisation.
- Phénomènes dit non-thermiques qui permettent l'éjection de la matière par des effets de type photochimiques.

Dans la pratique, la situation rencontrée est fréquemment intermédiaire (les deux phénomènes coexistent) surtout dans le cas des lasers UV où l'énergie du photon est de l'ordre de 5 eV, on parle alors tout simplement d'une ablation.

I.1 Phénomènes thermiques :

Dans ce cas, l'énergie laser est absorbée par les électrons de conduction par Bremsstrahlung Inverse (B.I.). Ensuite, par interaction électron-phonon l'énergie absorbée est restituée en partie au réseau dans un temps typique (temps de relaxation) de l'ordre de 1 à 10 picoseconde [9]. Ainsi, l'énergie absorbée est convertie rapidement en chaleur ; une température de l'ordre de quelques milliers de degré peut être atteinte et ainsi une évaporation se produit [8]. Notons que ce processus thermique intervient uniquement dans le cas où le temps de relaxation est très bref devant le temps de l'impulsion laser. Ce qui est le cas des lasers nanoseconde. Dans le cas des lasers de plus courte durée, tel que les lasers picoseconde et femtoseconde, ce phénomène n'intervient pas [2, 5].

Pour un conducteur, le processus précédent s'initie directement avec la présence d'électrons de conduction. Dans le cas d'un isolant, les électrons libres sont d'abord créés par absorption inter-bandes mono ou multi-photoniques [2]. Mais cela nécessite une forte intensité de radiation pour rendre le processus plus probable, surtout dans le cas des lasers IR et visible où l'énergie du photon est inférieure à l'énergie du gap. Pour un semi-conducteur,

les électrons de conduction et ceux issus de la transition inter-bandes contribuent au chauffage.

L'évolution spatiale et temporelle de la température dans le milieu est décrite par l'équation de la chaleur [5, 10, 11]. Cette évolution dépend des paramètres optiques et thermiques du milieu. Les paramètres optiques déterminent la distribution spatiale et temporelle du dépôt d'énergie. Celles-ci sont représentées par un terme source qui décrit le dépôt d'énergie par unité de volume et de temps dans le milieu. Les paramètres thermiques sont la diffusivité, la conductivité et la chaleur spécifique du matériau, et déterminent l'élévation de la température.

Dans le cas où la distribution de l'intensité laser est homogène sur la section du faisceau laser et si la longueur de la diffusion thermique est négligeable devant la dimension de la surface irradiée (ce qui est généralement le cas pour les lasers nanoseconde), le gradient de température est perpendiculaire à la surface. La chaleur diffuse donc uniquement dans cette direction et l'équation de la chaleur est monodimensionnelle et elle est donnée par [7, 10, 11]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{th} \frac{\partial T}{\partial z} \right) = (1 - R) \alpha I(t) e^{-\alpha z} \quad (4)$$

où le premier et le deuxième terme à gauche de l'équation représentent respectivement la variation de l'énergie thermique par unité de masse au point z en fonction du temps t et la contribution de la conductivité thermique à l'énergie thermique du système. Le terme à droite de l'équation représente la source de chaleur issue de l'impulsion laser. Notons que la présence d'une interface solide-liquide mobile et la dépendance des propriétés thermiques et optiques de la température rendent la solution exacte de l'équation (4) très difficile. Par conséquent, une approche numérique est souvent considérée [5].

I.2. Ejection de particules

Un des inconvénients majeurs de dépôt de couches minces par ablation laser, considéré comme un grand obstacle pour son utilisation dans des applications industrielles, est l'éjection à partir de la cible de grosses particules de taille micrométrique [2, 4]. Ces particules sont une source de contamination de la surface de la couche en croissance (fig. I-2). Ce phénomène trouve son origine dans trois processus différents : l'ébullition subsurfacique, l'éjection de recul et l'exfoliation [1].

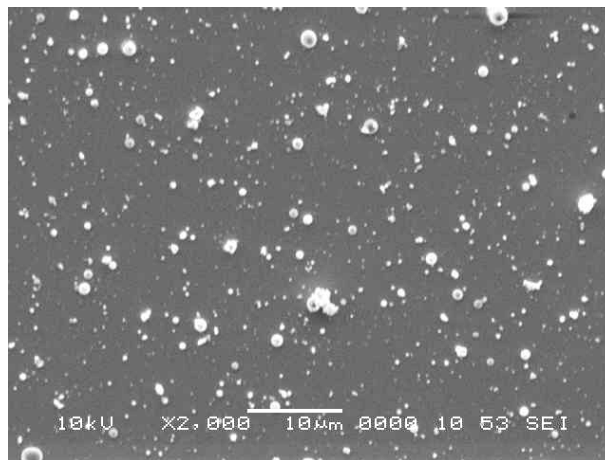


Figure I-2 : Contamination de la surface des couches déposées par des particules micrométriques de formes différentes.

L'ébullition subsurfacique se produit lorsque le temps nécessaire à la conversion de l'énergie laser à une chaleur et son transfert est plus court que le temps nécessaire à l'évaporation. Sous cette condition, la couche subsurfacique est surchauffée avant que la surface elle-même n'atteigne la phase vapeur. Une fois la température de la couche subsurfacique se rapproche de la température critique un phénomène d'explosion de phase se produit conduisant à l'éjection de gouttelettes.

L'éjection de recul est provoquée quand le bain fondu en dessous de la zone irradiée est soumis à la pression de recul du plasma quand celui-ci se détache de la surface de la cible aux premiers instants de son expansion. Et comme la zone fondue est compressée vers la surface solide de la cible, des gouttelettes peuvent être éjectées. Ce phénomène est plus accentué à hautes fluences.

L'exfoliation décrit l'éjection de particules, due à l'augmentation de la rugosité de la surface de la cible. Cette rugosité est provoquée par des cycles répétés de fusion-solidification de la zone irradiée formant ainsi une microstructure de forme conique pointée vers la direction du faisceau laser. Mécaniquement, ces cônes sont très fragiles et peuvent être brisés par des chocs ou contraintes thermiques induit durant l'irradiation avec une forte intensité laser. Vu que l'exfoliation est un phénomène morphologique, il peut être évité avec un renouvellement continu de la surface irradiée et une préparation adéquate de la cible (polissage).

Notons que les particules issues de l'ébullition subsurfacique et l'éjection de recul sont de forme arrondie appelées communément gouttelettes. Par contre les particules générées par exfoliation ont une forme aléatoire (débris).

I.3. Phénomènes non-thermiques :

Dans ce régime, l'excitation du milieu par les photons permet d'induire des ruptures de liaisons chimiques, entraînant la dissociation du matériau [4]. Ce phénomène est plus efficace dans le domaine de l'ultraviolet car l'énergie des photons dans ce cas est supérieure à l'énergie de liaison. Notons qu'à des densités de puissance élevées, de tels phénomènes peuvent résulter d'absorptions multi-photoniques. Lorsque la proportion de liaisons brisées est suffisante, une partie du matériau est éjecté, sans pour cela qu'il se produise un échauffement significatif de la cible.

D'une façon générale, deux paramètres caractérisent l'ablation laser : l'intensité seuil nécessaire à une ablation et le taux d'ablation.

I.4. Seuil d'ablation

Dans tout les cas, pour qu'il y ait une éjection significative de matière de la cible irradiée, il est nécessaire que l'intensité laser dépasse un certain seuil appelé seuil d'ablation. Ce dernier dépend des propriétés optiques et thermiques du matériau et des paramètres du laser, en particulier la longueur d'onde et de la durée de l'impulsion. D'une façon générale, l'intensité seuil diminue dans le cas d'une forte absorption, d'une faible conduction thermique [8]. Les valeurs typiques du seuil d'ablation en terme de fluence laser, qui est le rapport entre

l'énergie laser et la surface irradiée, sont dans l'intervalle 1-10 Jcm⁻² pour les métaux, 0.5-2 Jcm⁻² pour les matériaux isolant inorganiques et 0.01-1 Jcm⁻² pour les matériaux isolant organiques. Pour des fluences inférieures au seuil d'ablation, l'irradiation induit des phénomènes de désorption et un endommagement de la surface (changement de la morphologie de surface et de la microstructure).

I.5. Taux d'ablation

L'efficacité d'arracher de la matière sous l'action d'une impulsion laser est décrite par le taux d'ablation. Il est défini, soit par l'épaisseur, soit par la masse totale ablatée par impulsion laser. Il dépend de la fluence, la durée et la taille du faisceau laser focalisé, la longueur de diffusion thermique ou optique, l'enthalpie de vaporisation, la nature et la pression du gaz ambiant. Un taux d'ablation typique est entre 0.01 μm/impulsion et quelque μm/impulsion [2].

Dans le cas où la longueur de diffusion thermique est grande devant l'épaisseur optique ($\delta_{th} \gg \delta$), l'épaisseur ablatée est donnée par [8]:

$$\Delta h = (1 - R)(F - F_s) / (\Delta H + c_v \Delta T) \quad (4)$$

où Δh est l'épaisseur ablatée, F est la fluence laser, F_s la fluence laser seuil, ΔH la chaleur latente, c_v la capacité calorifique volumique et ΔT la température maximum atteinte par la zone irradiée. Cette équation montre une évolution linéaire de l'épaisseur ablatée (masse ablatée) en fonction de l'énergie laser.

Dans le cas contraire où la conduction thermique ne joue pas un rôle dans le processus d'évaporation, la profondeur d'évaporation est dépendante de l'épaisseur optique. Cela donne une évolution logarithmique de l'épaisseur ablatée en fonction de la densité d'énergie laser, qui est donnée comme suit [12, 13]:

$$\Delta h = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{F}{F_s} \right) \quad (5)$$

Ce n'est pas encore fini! Jusqu'à présent nous avons discuté uniquement les processus conduisant à la création d'une vapeur à partir d'une interaction laser-matériau. Cependant, il a été remarqué, par différents moyens de diagnostic, la création d'un plasma à partir d'un certain seuil d'intensité laser [14]. Comment ce plasma se forme? Pour le savoir, continuons notre discussion.

II. Formation du plasma

Pour former un plasma il faut ioniser la totalité ou une partie de la matière ablatée (la vapeur). Pour ce faire, il est nécessaire que le milieu possède suffisamment d'électrons primaires. A l'origine de la création de ces électrons primaire se trouve [15] :

- L'émission thermoionique de la cible.
- L'effet photoélectrique.
- Le degré d'ionisation thermique de la vapeur.

II .1. L'émission thermoionique

La surface du matériau, si elle est suffisamment chauffée par l'impulsion laser émet des électrons. La densité de courant émise par le matériau est donnée par la loi de Richardson [16]:

$$J = AT(t)^2 e^{\left(\frac{\Phi}{kT}\right)} \quad (6)$$

où A est un coefficient relatif au processus thermoionique, T est la température instantanée de la cible, k est la constante de Boltzmann, et Φ l'énergie d'extraction d'un électron.

II.2. L'effet photoélectrique

Si l'énergie des photons laser est supérieure au travail d'extraction du matériau, une émission d'électrons se produit. Dans le cas contraire ce phénomène peut se produire avec la contribution de plusieurs photons. La densité de courant photoélectrique est donnée par [17]:

$$J = aI(t)(1 - R)T(t)^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{h\nu - \Phi}{KT} \right)^2 - \frac{\pi^2}{6} \right] \quad (7)$$

où a est un coefficient relatif au processus photoélectrique et $I(t)$ est l'intensité laser.

II.3. L'ionisation de la vapeur chaude

A partir d'une certaine température atteinte par la vapeur, l'énergie de translation de certaines espèces peut devenir du même ordre de grandeur que leur énergie d'ionisation. Dans ces conditions, l'ionisation est provoquée par collisions.

La présence d'électrons primaires est une condition nécessaire mais pas suffisante. En fait, une perte d'électrons est possible par recombinaison électron-ions, par attachement électron-atome neutre, mais aussi en sortant par diffusion, hors de la zone occupée par la vapeur [18]. En réalité pour que la vapeur atteigne l'état plasma il faut un accroissement (un gain) du nombre d'électrons et de leur énergie. Cela est assuré par l'interaction laser-vapeur selon deux processus d'absorption dominants: l'effet bremsstrahlung inverse (BI) et la photoionisation (PI) [5].

II.3.1. L'effet bremsstrahlung inverse :

Le chauffage par BI correspond à l'absorption de photons par les électrons au cours de collisions avec les atomes neutres ou les ions de la vapeur. C'est un mécanisme de gain d'énergie des électrons suivant les deux voies suivantes :



Lorsque les électrons ont gagné suffisamment d'énergie, ils peuvent ioniser les atomes par collisions conduisant à la création d'électrons secondaires. Ces mêmes électrons subissent le même processus précédent. Ainsi, un état d'avalanche d'ionisation s'installe dans la vapeur d'où la création d'un plasma.

Le coefficient d'absorption par BI est donné par [19] :

$$\alpha_{BI} = \sigma_{BI} N_e = (\sigma_{BI,neutres} + \sigma_{BI,ions}) N_e \quad (8)$$

avec N_e (cm^{-3}) la densité électronique et σ_{BI} (cm^2) représente la section efficace totale du processus. $\sigma_{BI,neutres}$, $\sigma_{BI,ions}$ sont les sections efficaces du BI relatives à la contribution des neutres et des ions respectivement qui sont données par [19]:

$$\sigma_{BI,neutres} \approx 2.2 \times 10^{-32} \sigma_{coll} \lambda^2 T_e^{0.5} N_n \quad (9)$$

$$\sigma_{BI,ions} \approx 1.27 \times 10^{-46} Z^2 \lambda^3 T_e^{-0.5} N_i \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{T_e}\right) \right] \quad (10)$$

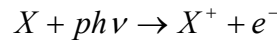
où λ (nm) est la longueur d'onde du laser, T_e (eV) est la température électronique, $h\nu$ (eV) est l'énergie du photon laser, σ_{coll} (cm^2) est la section efficace des collisions électron-neutre, Z est la charge ionique, N_i (cm^{-3}) et N_n (cm^{-3}) sont les densités des ions et des neutres respectivement. Le facteur $[1 - \exp(-h\nu/T_e)]$ représente les pertes par émission stimulée. Cette perte dépend de la température du plasma et de la longueur d'onde du laser. Dans le cas d'un laser KrF ($\lambda = 248$ nm), le facteur précédent tend vers l'unité pour $T \ll 60000$ K et peut être approximer par $h\nu/T$ pour $T \gg 60000$ K. Ainsi et dans le cas du BI électron-ion (prédominant généralement), l'absorption montre une dépendance en $T^{3/2}$ pour les hautes températures ($T \gg 60000$ K) et $T^{0.5}$ pour les faibles températures ($T \ll 60000$ K).

Notons qu'aux premiers instants de l'interaction impulsion laser-cible, le processus s'effectue avec les neutres, plus nombreux. Dès que la densité électronique dépasse un certain seuil, le BI électron-ion devient prépondérant.

Les équations (9) et (10) montrent que le mécanisme d'absorption par BI est beaucoup plus efficace dans l'IR que dans le visible et l'UV. Néanmoins, l'efficacité de ce processus résulte aussi de l'efficacité d'ablation qui se résume dans la densité des espèces ablatées et des propriétés physiques de ces mêmes espèces, comme le potentiel d'ionisation [19].

II.3.2. La photoionisation

Elle implique l'absorption simultanée par un atome d'un nombre suffisant p de photons pour l'ioniser :



Ce processus est d'autant plus probable que le nombre de photons absorbés nécessaire à l'ionisation est faible. A l'opposé du BI, la photoionisation est donc favorisée dans le cas de courte longueur d'onde (photon énergétique), cas des lasers UV, et dans le cas où les espèces ablatées sont dans un état d'excitation élevée (diminution de l'énergie d'ionisation) ce qui est résumé dans la relation donnant le coefficient d'absorption [5, 19]:

$$\alpha_{PI} (cm^{-1}) = \sigma_{PI} N_n \approx \sum_n 2.9 \times 10^{-17} \frac{(\varepsilon_n - \varepsilon^*)^{5/2}}{(ph\nu)^3} N_n \quad (11)$$

où, ε_n est l'énergie d'ionisation, ε^* l'énergie d'un état excité et p le nombre (entier) de photons nécessaires à l'ionisation avec $ph\nu \geq \varepsilon_n - \varepsilon^*$.

Pour rendre l'ionisation par les deux processus précédents efficaces, la densité de vapeur doit dépasser un certain seuil qui dépend de l'intensité laser. Pour des fluences près du seuil d'ablation, la vapeur reste transparente au faisceau laser. Pour des fluences supérieures, la création des électrons primaires devient importante, la densité de la vapeur augmente, et donc les collisions et l'absorption augmente. Par conséquent pour former un plasma, la création d'une vapeur collisionnelle absorbante est nécessaire. Dans ce cas, les coefficients d'absorption, soit par BI où par PI, deviennent importants. Cette absorption permet d'une part de chauffer et d'ioniser les espèces ablatées mais d'autre part, de diminuer la quantité d'énergie atteignant la cible. Dans ces conditions, la couche de plasma joue le rôle d'écran, ce qui affecte le couplage impulsion laser-cible (l'efficacité d'ablation). Pour des intensités laser assez élevées le plasma peut devenir opaque au faisceau laser où ce dernier n'interagit plus avec la cible. Cela arrive quand la fréquence plasma devient plus élevée que la fréquence laser, où en terme de densité électronique critique n_c , à :

$$n_c = \frac{m\varepsilon_0\omega^2}{e^2} \quad (12)$$

avec m la masse de l'électron, e sa charge et ω la pulsation laser. Dans le cas d'un laser KrF ($\lambda = 248\text{nm}$) n_c vaut $1.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$; une densité qui est proche de celle du solide. En réalité, la présence dans le plasma d'un gradient de densité fait que la densité électronique est plus faible que la valeur estimée. Ainsi, l'énergie perdue par réflexion peut être supposée comme étant insignifiante [8].

Nous notons qu'au début de l'interaction laser-cible la quantité de matière ablatée n'est pas suffisante pour que les processus d'absorption prennent place et ainsi l'état d'avalanche d'ionisation et la création du plasma. Ce n'est qu'à partir d'un certain temps, une portion de la durée de l'impulsion laser, que cela arrive. En plus, tous les processus discutés dans le cadre de l'interaction laser-vapeur doivent être associés à la durée de l'impulsion laser. A titre d'exemple, l'interaction laser-vapeur pour des durées d'impulsion de l'ordre de la femtoseconde peut être complètement ignorée, étant donné que l'ablation se produit après la fin de l'impulsion laser [2]. Ce qui n'est pas le cas des lasers nanoseconde et plus.

En plus de la longueur d'onde du faisceau laser, l'absorption du plasma dépend aussi de la densité des espèces ablatées (ions ou neutres). Durant l'impulsion laser, plus la cible reçoit de l'énergie plus la quantité de matière éjectée augmente ; la densité d'ions dans le plasma augmente et l'absorption devient élevée. Par conséquent, la quantité d'énergie laser qui atteint la cible diminue ; la quantité de matière éjectée de la cible décroît et le nombre d'ions aussi. Ainsi, la densité d'ions diminue. Il s'ensuit une diminution de l'absorption du plasma ; la cible de nouveau reçoit plus d'énergie et le même processus se répète pendant toute la durée de l'impulsion laser conduisant à un phénomène d'auto-régulation. Dans ce régime d'auto-régulation, la densité, la température et les dimensions du plasma s'ajustent de telle manière que le plasma absorbe la même quantité d'énergie durant l'impulsion laser pour maintenir ce régime d'auto-régulation [8].

II.4. La couche de Knudsen

Comme nous l'avons expliqué, pour des faibles fluences laser et donc de faibles taux d'ablation, la matière éjectée de la cible forme une vapeur non-collisionnelle au voisinage de la surface de la cible. Les espèces éjectées ne sont pas en équilibre translationnel (la moyenne vectorielle des vitesses n'est pas nulle) et par conséquent la condensation est négligeable devant la vaporisation. Dans un cas pareil, la fonction de distribution des espèces éjectées est une demi-maxwellienne [5]:

$$f^+(\vec{u}) = n_s \frac{m}{(2\pi K_B T_s)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m}{2K_B T_s} \vec{u}^2\right) \quad (13)$$

avec $u_x > 0$, $-\infty < u_y, u_z < +\infty$

où, n_s et T_s sont respectivement la densité et la température de la vapeur à la surface de la cible, m étant la masse d'une particule.

Dés lors que l'intensité laser atteint un seuil de l'ordre de 10^8 Wcm^{-2} [17] une transformation de la fonction de distribution d'une demi-maxwellienne à une maxwellienne entière avec une vitesse de centre de masse perpendiculaire à la surface de la cible se produit. Ce passage d'un état hors équilibre à un état d'équilibre thermodynamique s'accomplit grâce aux collisions, 3 à 5 par particule [5, 20, 21], qui s'effectuent dans une fine couche d'une épaisseur de l'ordre de 1 à 10 μm appelée couche de Knudsen. Dans ce cas, la recondensation n'est plus négligeable devant la vaporisation. Les fonctions de distributions des espèces à la sortie de la couche de Knudsen, f^\pm , et des espèces qui se condensent sur la surface de la cible, f_s^- , sont données par :

$$f^\pm(\vec{u}) = n_K \frac{m}{(2\pi K_B T_K)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m}{2K_B T_K} (\vec{u} - \vec{u}_K)^2\right) \quad (14)$$

avec $-\infty < u_x, u_y, u_z < +\infty$

$$f_s^- = \beta f^\pm$$

où T_K et n_K sont la température et la densité des espèces à la sortie de la couche de Knudsen. \vec{u}_k est la vitesse du centre de masse qui est assimilée à la vitesse du son. β est un coefficient de proportionnalité.

Voilà ! On est à la fin de l'impulsion laser. Un plasma avec un degré d'ionisation entre 0.1 et 1 [4], une densité de 10^{19} - 10^{20} atomes/cm³, une température de 2-3 eV [22] et d'une pression de 5-10 bars existe sur une distance de 30-100 μm [23]. Cette dernière donnée montre que le plasma commence déjà à s'étendre pendant l'impulsion laser. Quels sont les mécanismes qui gouvernent l'expansion du plasma et quelles sont les différentes étapes de son expansion sous vide et sous ambiance gazeuse? C'est ce que nous allons voir dans la prochaine étape.

III. Expansion du plasma

III. 1. Expansion sous-vide

L'expansion est due principalement aux gradients de pression qui existent entre le plasma et le milieu dans lequel ce plasma se propage (vide ou milieu gazeux). Durant cette expansion, l'énergie thermique qui est initialement l'énergie principale du plasma est convertie en énergie cinétique. L'expansion s'effectue évidemment dans la direction des gradients de pression les plus élevés. Dans les premiers instants de l'expansion, les dimensions latérales du plasma, étant les mêmes que ceux de l'impact laser, sont beaucoup plus grandes que l'épaisseur initiale du plasma, ce qui favorise initialement une expansion anisotrope dans la direction normale à la surface de la cible. Le plasma prend alors une forme allongée suivant cette direction. Dès que les gradients de pression s'équilibrent, une expansion dans les trois directions de l'espace est initiée. Cela arrive lorsque les dimensions latérales du plasma deviennent du même ordre de grandeur que sa dimension suivant la normale.

Du point de vue chronologique, l'expansion du plasma se fait en deux étapes :

- pendant l'impulsion laser : la cible continue d'éjecter de la matière et le plasma interagit avec l'impulsion laser.
- après l'impulsion laser : l'éjection de la matière et l'interaction plasma-impulsion laser n'existe plus.

L'expansion monodimensionnelle englobe toute la première étape et une partie de la deuxième étape.

Dans ce qui suit nous traitons l'expansion du plasma selon un ordre chronologique ; durant et après l'impulsion laser. Ce traitement est basé sur un modèle hydrodynamique proposé par Singh et al. [8].

III.1.1. L'expansion pendant l'impulsion laser

Pendant l'impulsion laser, il est raisonnable d'admettre une expansion isotherme à la température T_0 . En effet, un équilibre dynamique existe entre le coefficient d'absorption du plasma et le transfert rapide de l'énergie thermique en énergie cinétique. Ces deux mécanismes contrôlent la température du plasma. Notons, que la perte d'énergie du plasma par radiation est négligeable malgré son évolution en T^4 . Cela est dû au volume du plasma qui est très faible pendant l'impulsion laser et le transfert extrêmement rapide de l'énergie thermique en énergie cinétique.

Durant l'étape initiale de l'expansion du plasma où la densité est très élevée, le libre parcours moyen est très faible. Ainsi, le plasma peut être considéré comme un fluide continu. Dans ce cas les équations de la dynamique des gaz peuvent être appliquées pour simuler l'expansion du plasma. Ces équations sont les équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) = -\frac{\partial \rho_T t}{\partial t} ; \text{Continuité} \quad (15)$$

Le terme du second membre tient compte de l'éjection de particules dans le plasma pendant l'impulsion laser de durée τ , ρ_T est la masse volumique globale.

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} \right) = -\vec{\nabla} p ; \text{Quantité de mouvement} \quad (16)$$

La vitesse est prise égale à :

$$\vec{V}(x, y, z, t) = \frac{x}{X} \frac{dX}{dt} \vec{e}_x + \frac{y}{Y} \frac{dY}{dt} \vec{e}_y + \frac{z}{Z} \frac{dZ}{dt} \vec{e}_z \quad (17)$$

En admettant un profil de densité qui suit une décroissance exponentielle avec la distance à partir de la cible et en considérant le plasma comme un gaz parfait ($P = N_T K_B T_0$ avec N_T est le nombre total de particules évaporées pendant l'impulsion de durée τ), Singh et al. ont abouti aux équations différentielles suivantes traduisant l'évolution des dimensions caractéristiques du plasma en fonction du temps :

$$X(t) \left[\frac{1}{t} \frac{dX}{dt} + \frac{d^2 X}{dt^2} \right] = Y(t) \left[\frac{1}{t} \frac{dY}{dt} + \frac{d^2 Y}{dt^2} \right] = Z(t) \left[\frac{1}{t} \frac{dZ}{dt} + \frac{d^2 Z}{dt^2} \right] = \frac{K_B T_0}{M_p} \quad (18)$$

Où X, Y, Z sont les dimensions du panache selon les trois directions de l'espace et sont fonction du temps et M_p est la masse totale du plasma. T_0 étant la température du plasma.

Comme le montre la relation (18), la vitesse d'expansion et l'accélération initiale sont déterminées par les dimensions, la température et la masse du plasma. Plus les dimensions du plasma sont faibles dans une direction, plus grande est la vitesse d'expansion et l'accélération initiale dans cette direction. Donc comme attendu, l'évolution des dimensions du plasma pendant l'impulsion laser est monodimensionnelle (1D) dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible.

III.1.2. L'expansion après l'impulsion laser

Après l'impulsion laser, nous pouvons considérer que l'expansion du plasma est adiabatique (ni gain ni perte d'énergie dans le plasma) vu qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le plasma et le milieu où ce dernier se propage. Dans ce cas la température du plasma est reliée à ses dimensions (son volume) par la relation thermodynamique suivante :

$$T[X(t)Y(T)Z(T)]^{\gamma-1} = const \quad (19)$$

où γ est la capacité calorifique spécifique. Dans ce régime d'expansion adiabatique, l'énergie thermique est rapidement convertie en énergie cinétique. Au bout de 200 à 500 μm , l'énergie cinétique excède déjà l'énergie thermique [23] et le front du plasma atteint des vitesses de l'ordre de 10^6 cm/s. La température chute très rapidement aussi. Cependant, elle ne continue pas à chuter indéfiniment, parce que le refroidissement dû à l'expansion va être équilibré par un gain d'énergie thermique issu de la recombinaison des ions (recombinaison di-électronique).

De la même façon que précédemment, mais en négligeant le terme (t/τ) qui tient compte de l'injection des particules et en tenant compte de l'équation de conservation de l'énergie et du caractère adiabatique de l'expansion, Singh et al. ont montré, en supposant qu'il n'y a pas de variation spatiale de la température du plasma, que l'équation qui contrôle l'expansion du plasma dans le régime adiabatique est donnée par :

$$X(t) \left[\frac{d^2 X}{dt^2} \right] = Y(t) \left[\frac{d^2 Y}{dt^2} \right] = Z(t) \left[\frac{d^2 Z}{dt^2} \right] = \frac{K_B T_0}{M} \left[\frac{X_0 Y_0 Z_0}{X(t) Y(t) Z(t)} \right]^{\gamma-1} \quad (20)$$

où X_0 , Y_0 , et Z_0 sont les dimensions du plasma à la fin de l'impulsion laser.

La relation (20) montre que l'accélération du plasma dépend de la température, des dimensions initiales du plasma et de la masse des espèces éjectées. On s'aperçoit que si la dimension du panache est grande dans une direction, l'accélération résultante suivant cette dernière est petite et vice et versa. Et comme à la fin de l'impulsion laser, la dimension du plasma suivant l'axe perpendiculaire à la surface de la cible est petite devant ses dimensions dans les directions parallèles à la cible, l'accélération suivant z est favorisée. Ainsi l'expansion reste 1D pendant quelques centaines de nanosecondes, nécessaires à l'équilibre des gradients dans les trois directions, avant de devenir 3D. Ce qui donne une forme allongée (forme elliptique) au plasma dans la direction normale à la surface de la cible, synonyme d'une distribution de densité des espèces éjectées centrée autour de cet axe. Cet allongement, persiste jusqu'à la phase de dépôt. Ainsi donc, le profil d'épaisseur sur les couches déposées serait à l'image de la forme du plasma, c'est-à-dire inhomogène.

III. 2. Expansion sous ambiance inerte ou réactive

L'ablation laser sous ambiance d'un gaz réactif ou inerte est couramment utilisée dans les expériences de dépôt de couches minces. Cela a pour objectifs:

- La compensation de la perte en éléments volatiles durant le transfert des espèces ablatées de la cible vers le substrat. C'est le cas des oxydes ou un gaz d'oxygène est nécessaire pour compenser la perte d'oxygène. Il a été montré que jusqu'à 30 % de l'oxygène présent dans les couches déposées provient du gaz ambiant et ce en utilisant le ^{18}O , un isotope de l'oxygène comme gaz ambiant [24].
- Augmenter la réactivité en phase gazeuse entre les espèces du plasma et les molécules du gaz ambiant.
- Le contrôle de l'énergie cinétique des espèces ablatées. Cela a pour effet d'améliorer la qualité des couches déposées comme il sera expliqué ultérieurement.
- La synthèse de particules nano-structurées en phase vapeur, particulièrement à haute pression.

Le contrôle de l'énergie cinétique des espèces ablatées est accompli à travers la perte d'énergie de ces espèces durant leurs collisions avec les molécules du gaz. Ce qui entraîne leur ralentissement et éventuellement leur arrêt à une certaine distance de la cible. Dans le but de décrire les mécanismes responsables de ce ralentissement, plusieurs modèles ont été proposés. Parmi ces modèles, le modèle de force de viscosité [25, 26], le modèle de l'onde de choc [27-32], le modèle d'Arnold et al. [33], celui de Predtechensky et Mayorov [34-39] et finalement le modèle adiabatique [40]. Comme ce dernier modèle ne prend pas en considération l'échange d'énergie entre le plasma et le gaz ambiant, nous décrivons dans ce qui suit uniquement les modèles qui vont être appliqués par la suite sur nos résultats expérimentaux. En plus, le modèle d'Arnold et al. étant un modèle numérique, nous allons juste donner quelques indices et résultats de ce modèle.

III. 2. 1. Modèle de force de viscosité

Dans ce modèle phénoménologique, le plasma est considéré comme un ensemble qui subit une force de frottement proportionnelle à sa vitesse u donnée alors par:

$$u = u_0 e^{-\beta t} \quad (21)$$

Ainsi la position du front du plasma est décrite par:

$$R = R_{st} (1 - e^{-\beta t}) \quad (22)$$

où β est le coefficient d'atténuation dépendant de la pression dans l'enceinte (coefficient de viscosité) et R_{st} est la distance finale atteinte par le plasma ; généralement appelée distance d'arrêt du plasma et u_0 étant la vitesse initiale du plasma. Notons que R_{st} est une fonction complexe de plusieurs paramètres expérimentaux comme la pression et la nature du gaz, la masse et l'énergie du plasma. Ce modèle a été utilisé pour décrire la dynamique du plasma au début de l'expansion, à la fin de l'expansion, mais aussi pour décrire toute l'expansion [26].

III. 2. 2. Modèle de l'onde de choc

Un choc est une perturbation violente de l'équilibre d'un système. En d'autres termes, c'est une discontinuité dans la pression et la densité. Une telle définition justifie l'application du modèle de l'onde de choc pour décrire l'expansion d'un plasma d'ablation dans un gaz ambiant. En effet, à la fin de l'impulsion laser, nous pouvons considérer qu'une grande quantité d'énergie est libérée dans un petit volume pendant un court instant, ce qui conduit à une forte "explosion" dans le milieu gazeux, synonyme d'une forte perturbation dans ce milieu. Ainsi une onde de choc est créée à l'interface plasma-gaz. La figure (I-3) montre bien l'existence d'une onde de choc de symétrie sphérique.

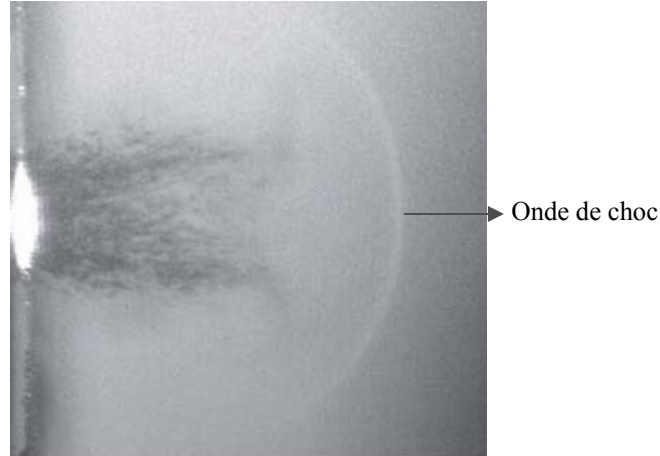


Figure I-3 : Onde de choc créée dans un gaz ambiant.

De façon générale, la position du front sous choc est donnée par :

$$R(t) = \xi_0 \left(\frac{E}{\rho_g} \right)^{1/(2+n)} t^{2/(2+n)} \quad (23)$$

où, ξ_0 relié aux paramètres thermodynamiques du plasma est sensiblement égal à l'unité, ρ_g la densité du gaz non perturbé et n représente la dimensionnalité de l'expansion. Pour une expansion sphérique $n = 3$ et E est l'énergie du plasma. Pour une expansion cylindrique $n = 2$ et E est l'énergie par unité de surface. Alors que pour une expansion plane $n = 1$ et E devient l'énergie par unité de longueur. Il apparaît de la relation (23) que l'expansion du front sous choc est gouvernée par le rapport (E/ρ_g) .

Le modèle de l'onde de choc suppose que la matière éjectée agit comme un piston sur le gaz, le comprime et le met en mouvement. Au fur et à mesure de l'expansion du plasma, la masse de gaz mise en mouvement augmente. Dès lors que la masse du gaz déplacée devient comparable à la masse du plasma, l'onde de choc est créée [41]. Pour une détente hémisphérique cela se produit à une distance R_{oc} telle que [30]:

$$(2/3)\pi R_{oc}^3 \rho_g \approx M_p \quad (24)$$

où M_p est la masse du plasma. Le terme à gauche de la relation (24) représente la masse du gaz comprimé qui était contenue initialement dans la demi-sphère de volume $(2/3)\pi R_{oc}^3$.

La relation (24) montre que l'onde de choc se produit plus près de la cible en augmentant la pression du gaz ambiant et en diminuant la masse du plasma.

Vu que l'onde de choc ne se forme qu'à partir d'une certaine distance et donc après un certain temps relatif à l'impulsion laser, une onde de choc retardée devrait être considérée [42]. Ainsi et dans le cas d'une expansion sphérique, la relation (23) devient:

$$R(t) = \xi_0 \left(\frac{E}{\rho_g} \right)^{1/5} (t - t_0)^{2/5} \quad (25)$$

où t_0 est une condition limite pour l'onde de choc retardée.

L'expansion fait diminuer la pression du plasma. En conséquence, lorsque la pression du gaz non comprimé devient non négligeable par rapport à la pression derrière le front de l'onde, on arrive à la limite de validité de ce modèle d'onde de choc. En effet, après un certain temps, le milieu devient quasi-continu, l'onde de choc se détache du front du plasma et dégénère en onde sonore dans le gaz ambiant avec une vitesse du son c_s , alors que le plasma s'arrête. D'après Amoruso et al. [30, 43] cela arrive quand presque toute l'énergie initialement emmagasinée dans le plasma (E_p) est convertie en onde sonore. En considérant une détente hémisphérique, la condition pour laquelle le plasma s'arrête à une distance R_{st} s'écrit :

$$E_p \approx \frac{2}{3} \pi \rho_g R_{st}^3 c_s^2 \quad (26)$$

avec $\rho_g \propto P_g$ cela conduit à ce que la dépendance distance d'arrêt-pression du gaz soit de la forme :

$$R_{st} \propto P_g^{-1/3} \quad (27)$$

Amoruso et al. ont montré cette dépendance (fig. I-4) lors de l'ablation d'une cible de LaMnO_3 sous ambiance d'oxygène [28].

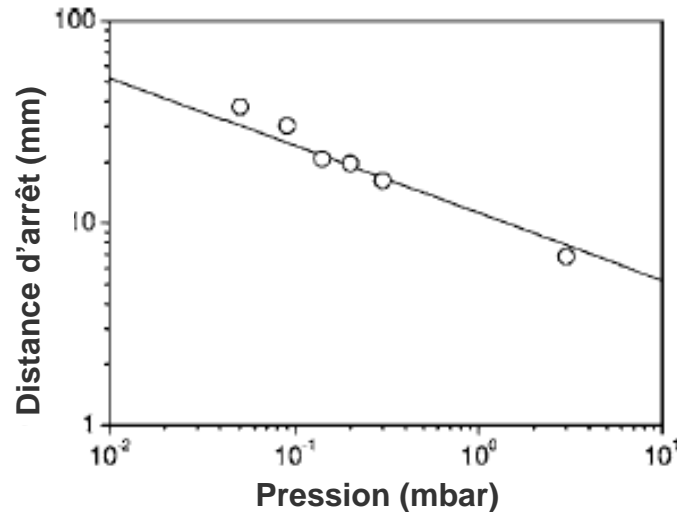


Figure I-4 : Variation de la distance d'arrêt du plasma en $P^{-1/3}$.

D'après la discussion précédente, la validité du modèle de l'onde de choc est limitée à une certaine région spatiale le long de la course du plasma dans le gaz ambiant. La limite inférieure est gouvernée par le rapport entre la masse du plasma et la densité du gaz (M_p/ρ_g). Quant à la limite supérieure, elle est gouvernée par le rapport entre l'énergie du plasma et la densité du gaz (E_p/ρ_g). Ainsi, la masse et l'énergie du plasma font élargir le domaine de validité spatiale du modèle de l'onde de choc à l'opposé de la densité (ou la pression) du gaz ambiant.

La présence d'une onde de choc à l'interface plasma-gaz se manifeste par la création d'un front lumineux bien défini [44] synonyme d'une forte ré-excitation des espèces ablatées. Cette ré-excitation est due à la formation de l'onde de choc avec pour conséquence le chauffage du plasma. En effet, durant l'interaction plasma-gaz une partie de l'énergie cinétique du plasma est convertie en énergie thermique dans la zone sous choc. Ainsi, dans cette zone de choc, la température peut atteindre des valeurs de l'ordre de plusieurs milliers de degré produisant une augmentation significative de l'émission optique des espèces ablatées et des molécules du gaz. La température, la densité et l'épaisseur de cette zone peuvent être obtenues à partir des relations suivantes [41]:

$$T_s = \frac{2\gamma}{(\gamma+1)} \left[\frac{(\gamma-1)}{(\gamma+1)} M^2 + 1 \right] T_0 \quad (28)$$

$$\rho_s = \rho_g \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \quad (29)$$

$$\Delta = \frac{R(\gamma-1)}{3(\gamma+1)} \quad (30)$$

où γ est le rapport des chaleurs spécifiques du gaz ambiant, $M = v/c_s$ est le nombre de Mach relatif à la vitesse du son c_s , dans le gaz non perturbée, avec v la vitesse de déplacement du front de l'onde de choc qui peut être associée à la vitesse de déplacement de l'interface plasma-gaz.

Dans le cas d'un gaz réactif comme l'oxygène, les hautes températures régnant dans la zone de choc ainsi que la diffusion des espèces du plasma dans cette zone peuvent induire de la réactivité. En effet, les molécules du gaz chauffées à des températures élevées peuvent être dissociées. Cette dissociation conduit à la formation d'éléments actifs, atomique et même ionique, qui en interagissant avec les espèces ablatées forment des molécules d'oxydes. L'oxygène étant volatile, la présence de ces molécules en phase gazeuse améliore l'oxygénation des couches déposées lors du dépôt, leur formation est donc souhaitable [45]. Cependant, l'efficacité de ce processus d'interaction est dépendante de la largeur de la zone du mélange espèces ablatées-molécules du gaz qui dépend du coefficient de diffusion des espèces ablatées. Dans le cas d'espèces légères le coefficient de diffusion et la longueur de diffusion sont donnés par [40]:

$$D = D_0 \left(\frac{T_s}{T_0} \right)^{0.75} \left(\frac{\rho_a}{\rho_s} \right) \quad (31)$$

$$D_r = \sqrt{4Dt} \quad (32)$$

Il est bien clair qu'il est souhaitable que D_r soit du même ordre de grandeur ou plus grand que Δ pour une bonne efficacité d'interaction plasma-gaz.

Pour bien illustrer l'efficacité de la réactivité entre les espèces ablatées et les molécules d'oxygène, nous présentons sur la figure (I-5) [32] l'évolution du rapport des intensités d'émission entre la bande moléculaire (LaO 437.2 - 443.3 nm) et la raie atomique

du lanthane (La à 428 nm). Il apparaît donc que le niveau d'oxydation des atomes (La) reste inchangé durant la première étape d'expansion ou l'interaction plasma-gaz d'oxygène est faible. Par contre, l'émission des molécules d'oxyde (LaO) augmente progressivement dans le régime d'expansion en onde de choc, atteignant un maximum à la limite de la distance d'arrêt du plasma où une transition vers un régime de diffusion s'effectue. Ainsi, il apparaît bien l'effet de la dynamique du plasma (la formation d'une onde de choc en particulier) sur la formation d'oxydes. Notons ici, que le matériau ablaté est du LaMnO_3 .

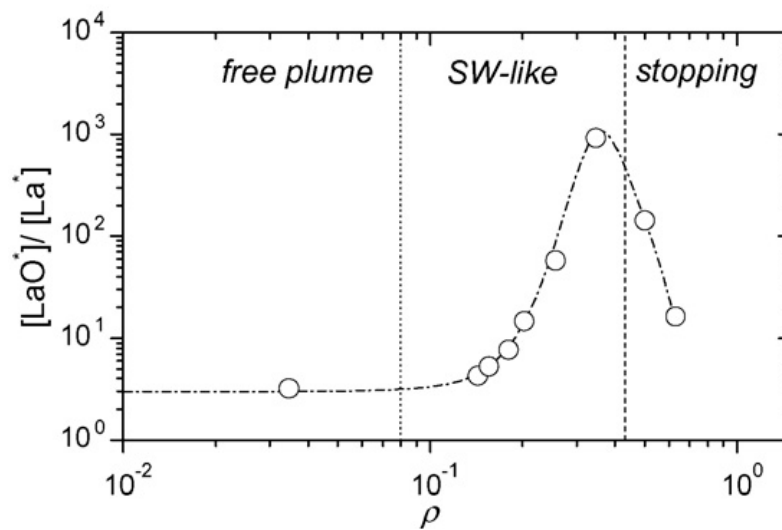


Figure I-5 : Effet de la dynamique du plasma sur la réactivité plasma-gaz d'oxygène. ρ représente ici la distance cible-substrat en coordonnées sans dimension.

III. 2. 3. Modèle d'Arnold et al.

Une description réelle de l'expansion d'un plasma d'ablation dans un gaz ambiant nécessite la considération de l'expansion de l'onde de choc et des espèces ablatées. Ainsi, le modèle d'Arnold et al. [33] se réfère à deux régions de contacts comme le montre la figure (I-6): l'une sur le front du plasma avec un rayon R_c et l'autre dans le gaz ambiant le long de la périphérie du plasma avec un rayon R_{oc} . Durant l'expansion, les espèces ablatées et les molécules du gaz sont confinées dans deux couches fines. A cause des collisions qui prennent place dans ces deux couches en contact, un effet de ralentissement et même une réflexion partielle des espèces ablatées, se produit. Par conséquent, le plasma est confiné et même chauffé près de son front.

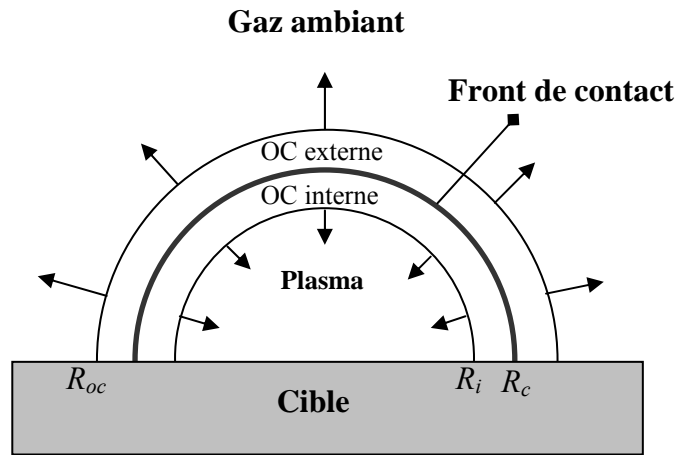


Figure I-6 : Schéma de l'interaction plasma-gaz ambiant dans le modèle d'Arnold et al.

Contrairement au modèle de l'onde de choc, le modèle proposé par Arnold et al. donne une description complète et unifiée de l'expansion du plasma d'ablation dans un gaz ambiant. Ce modèle considère une redistribution de l'énergie entre les énergies thermique et cinétique du plasma et des ondes de choc. La description est basée sur les lois de conservation de la masse, d'énergie et de la quantité de mouvement en considérant que l'expansion est sphérique et que le plasma est homogène. L'application des lois de conservation a mis en évidence la présence d'une onde de choc interne qui se propage vers la surface de la cible. Aussi, l'application de ces lois pour chaque étape d'expansion a permis d'aboutir à des équations pour les variables dynamiques R_i , R_{oc} , R_c . Pour chaque étape de l'expansion du plasma, une solution approximative existe et par conséquent l'évolution temporelle des rayons R_i , R_{oc} , R_c et R sont obtenus à partir d'une résolution numérique. En plus, Arnold et al. ont montré qu'en utilisant les coordonnées sans dimensions, toutes les courbes distance-temps se joignent en une seule courbe représentant l'évolution spatio-temporelle du plasma à différentes pressions. Les coordonnées sans dimension sont données par :

$$\bar{R} = R \left(\frac{2E}{P_g} \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad \bar{t} = t c_g \left(\frac{2E}{P_g} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (33)$$

où E est l'énergie du plasma P_g la pression du gaz et c_g la vitesse du son dans le gaz ambiant.

Pour vérifier leurs modèle Arnold et al. l'ont appliqué sur un plasma d'acier et un autre d'YBCO. Le résultat de leur simulation est présenté sur la figure (I-7). Il apparaît qu'une bonne partie des points expérimentaux sont simulés par le modèle. Cependant à la fin de l'expansion, les distances prédites par le modèle sont relativement loin des valeurs expérimentales même si le modèle prédit l'arrêt du plasma.

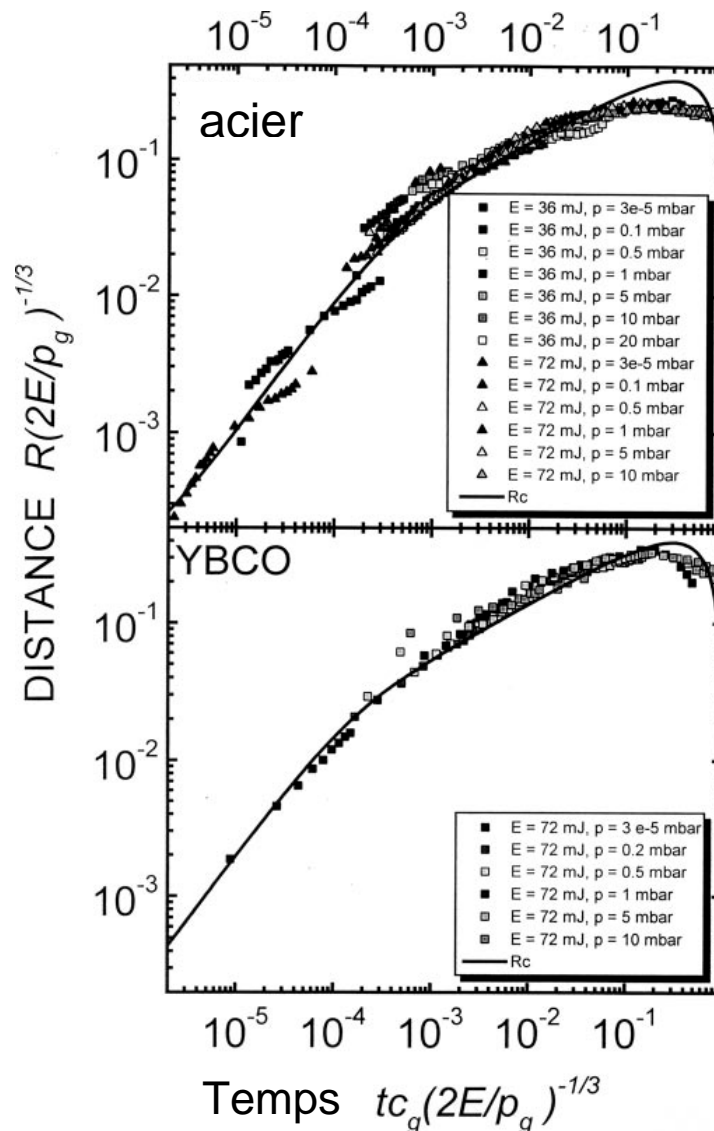


Figure I-7: Exemple d'application du modèle d'Arnold et al.

Notons finalement que plusieurs auteurs [38, 46, 47] ont repris les coordonnées sans dimensions pour décrire la dynamique d'expansion du plasma. Nous montrons sur la figure (I-8) le résultat obtenu par Trusso et al. [46].

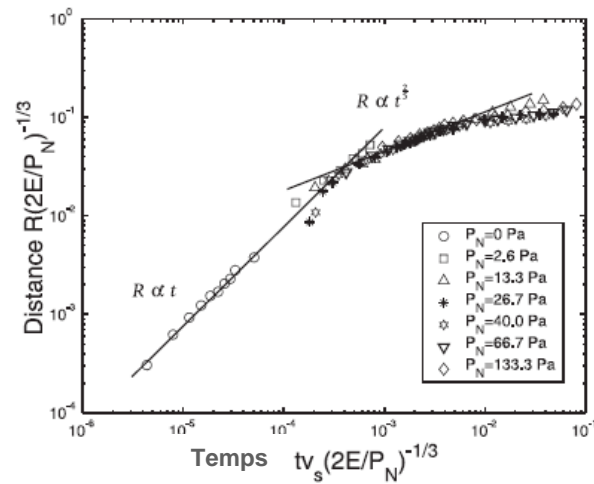


Figure I-8: Exemple d'application des coordonnées sans dimensions sur l'expansion d'un plasma de SiC dans l'azote.

III. 2. 4. Le modèle de Predtechensky et Mayorov

Predtechensky et Mayorov proposent une approche différente de celle d'Arnold. Ils considèrent que toute la masse du plasma et celle du gaz déplacé, sont confinées dans une fine couche hémisphérique d'un rayon R comme le montre la figure (I-9). Ici la position du front du plasma R_i , de l'onde de choc externe R_e et du front de contact R_c sont confondus.

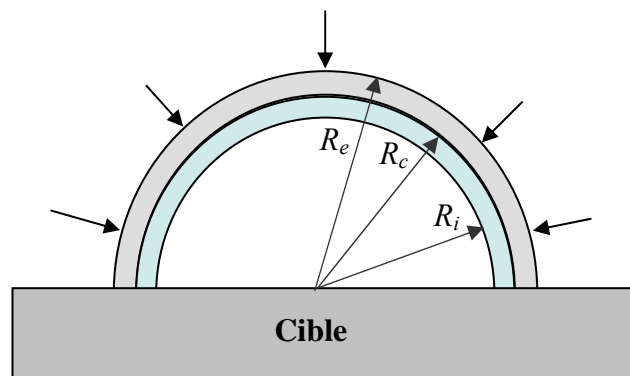


Figure I-9 : Schéma de l'interaction plasma-gaz ambiant dans le modèle de Predtechensky et Mayorov

La croissance progressive de la masse du gaz déplacée sur la périphérie du plasma conduit à une réduction graduelle de la vitesse d'expansion du plasma, jusqu'à son arrêt au stade final. En effet, ce modèle considère que l'ensemble plasma-gaz déplacé, se déplaçant avec une vitesse u , subit une force de freinage due à la pression du gaz P_g . L'évolution temporelle du front du plasma R est, donc, tirée en considérant la variation du moment

cinétique du système plasma-gaz déplacé. Ainsi, les équations du mouvement pour R et u sont données par :

$$\frac{d}{dt} [(M_p + M_g(R))u] = -2\pi R^2 P_g \quad (34)$$

$$\frac{dR}{dt} = u(R) \quad (35)$$

où M_p est la masse du plasma confinée. $M_g = 2/3 \pi \rho_g R^3$ (ρ_g étant la densité du gaz ambiant) est la masse du gaz déplacé. Le terme à droite de l'équation (34) représente la force exercée par le gaz sur une demi-sphère de rayon R . Les conditions initiales sont $R(t=0) = 0$ et $u(t=0) = u_0$, u_0 étant la vitesse initiale du plasma au tout début de l'expansion.

En faisant un changement de variable, $d/dt = u(R)d/dR$, la vitesse du front du plasma peut être donnée sous la forme :

$$u(R) = c_s \sqrt{\frac{b^2}{(a^3 + R^3)^2} - 1} \quad (36)$$

avec

$$a = \sqrt[3]{\frac{3M_p}{2\pi\rho_g}}, \quad b \approx a^3 \left(\frac{u_0}{c_s} \right), \quad c_s = \sqrt{\frac{P_g}{\rho_g}}$$

où a est une longueur caractéristique qui correspond à la distance où la masse du gaz déplacée égale celle du plasma, b est une constante qui dépend des conditions initiales et c_s , la vitesse du son dans le gaz ambiant, (278 ms^{-1} dans l'oxygène et à température ambiante). Connaissant M_p et u_0 , une intégration numérique de la relation (36) nous conduit à l'évolution spatio-temporelle du front du plasma.

Comme pour les modèles précédents, une expression analytique de la distance d'arrêt du plasma est obtenue dans le cadre du modèle de Predtechensky et Mayorov (PM). En effet en posant $u(R_{st}) = 0$, nous obtenons :

$$R_{st} = (b - a^3)^{1/3} \approx a \left(\frac{u_0}{c_s} \right)^{2/3} \quad (37)$$

ou encore :

$$R_{st} = \left(\frac{3M_p u_0^2}{2\pi P_g} \right)^{1/3} \quad (38)$$

Encore une fois, la relation (38) montre que la distance d'arrêt du plasma évolue en $P^{-1/3}$ pour une masse et une vitesse initiale du plasma constantes.

Nous montrons sur la figure (I-10) un exemple d'application du modèle PM appliqué sur un plasma de LaMnO_3 en détente dans de l'oxygène [36]. Une simulation complète de l'expansion du plasma a été obtenue.

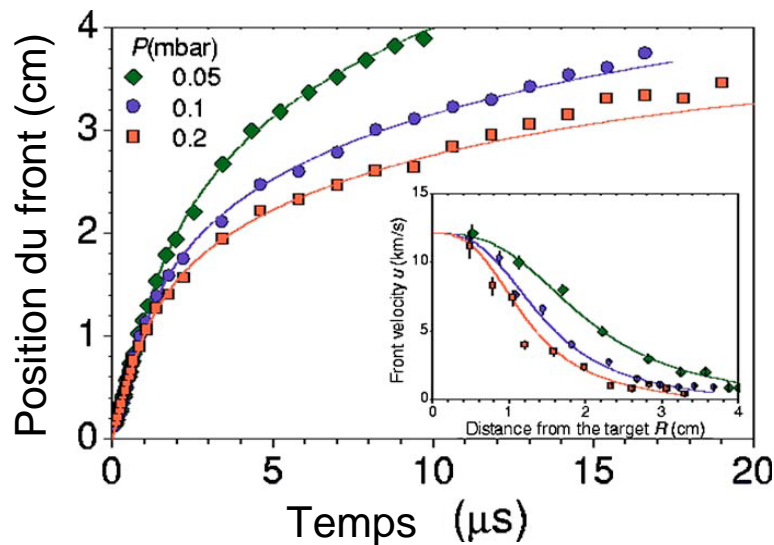


Figure I-10 : Application du modèle de Predtechensky et Mayorov sur un plasma de LaMnO_3 en expansion dans l'oxygène.

IV. Interaction plasma-substrat et croissance de la couche

Les principaux processus impliqués dans la nucléation et la croissance des couches minces à partir de la phase vapeur sont représentés schématiquement sur la figure (I-11).

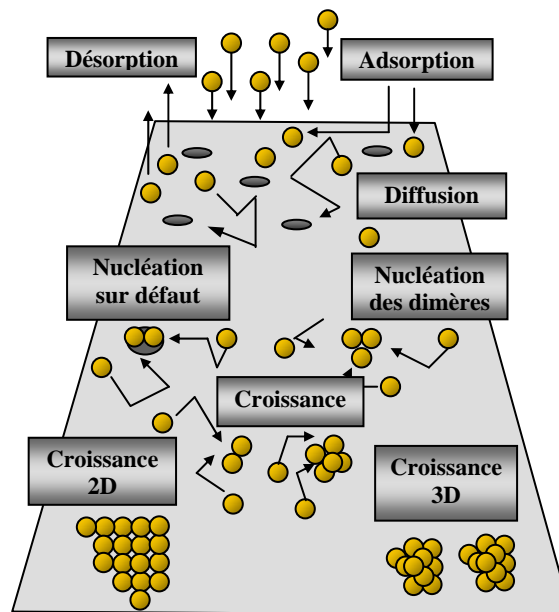


Figure I-11 : Processus impliqués dans la nucléation et la croissance des couches minces.

Les atomes une fois qu'ils heurtent le substrat, sont adsorbés et forment un gaz bidimensionnel. Tout en mouvement, les adatoms (atomes adsorbés) diffusent sur la surface du substrat. Ensuite, ils sont soit stabilisés, soit désorbés (ré-évaporés). Ils se stabilisent (minimisent leurs énergie) ou s'immobilisent suivant deux voies possibles :

- Une fois qu'ils rencontrent des défauts de surface qui sont des sites d'accueil possibles, parce qu'ils présentent des puits de potentiel plus profond dont l'origine est variée : atomes manquants (lacunes), marches, impuretés absorbées...
- Une fois qu'ils rencontrent d'autres adatoms pour former des molécules (les dimères) dont le coefficient de diffusion est considérablement réduit.

Ces deux voies alimentent le processus de nucléation (création de germes cristallographiques). En effet, une fois immobilisés, les adatoms ou les dimères sont autant de sites où les adatoms libres viennent s'agréger pour former des nucléons. Ces derniers peuvent être stables et continueront de grossir pour éventuellement former une couche mince; c'est la phase de la croissance cristalline ou la proportion de la phase condensée s'accroît. Dans le cas contraire, les nucléons se dissocient. En effet, pour que le nucléon soit stable, il doit dépasser une certaine taille critique (r_c) qui dépend du taux de dépôt et par conséquent du flux d'atomes qui arrivent sur le substrat [1]. Plus le taux de dépôt ou encore le flux d'espèces ablatées augmente moins est la taille critique. Dans le cas de l'ablation laser, il est de l'ordre de $10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [48], ce qui permet de ramener r_c à la taille d'un atome. Cela a pour effet de faciliter la cristallisation de la couche déposée.

En plus du flux, l'énergie des espèces le constituant est un paramètre important dans le processus de cristallisation. Des espèces énergétiques peuvent migrer ou diffuser sur plusieurs distances atomiques et atteindre ainsi les sites de nucléation. L'énergie des espèces ablatées peut atteindre 1000 eV (cas des ions) favorisant ainsi la mobilité de surface. Cela permettra de diminuer la température du substrat généralement utilisée dans d'autres techniques de dépôt pour favoriser la diffusion [49]. Comme exemple, Sankur et al. [50] ont montré que des couches hétéro-épitaxiées de Ge sont possible à 300 °C en utilisant la PLD ; par contre pour la MBE (Molecular Beam Epitaxy), des températures de plus de 700 °C étaient nécessaires. En conséquence, des couches de haute qualité peuvent être déposées par ablation laser à des températures faibles de substrat diminuant ainsi les conséquences négatives d'une température élevée qui a pour effet :

- de nuire à la stœchiométrie de la couche déposée en favorisant la ré-évaporation des éléments les plus volatiles comme il a été montré par Yang et al. [51] et rendre ainsi la formation de phases complexes difficiles [52].
- de favoriser la diffusion volumique (diffusion des adatoms dans le volume du substrat) qui est un phénomène à éviter [4].
- de nuire aux propriétés du substrat dans le cas où celui-ci est sensible à la température.
- d'augmenter le rayon critique nécessaire à la stabilité des nucléons en réduisant le taux de dépôt.

Le processus de dépôt des oxydes se fait loin de l'équilibre thermodynamique, et par conséquent les processus cinétiques sont dominants [53]. Ainsi, l'énergie cinétique des espèces incidentes sur le substrat en conjugaison avec les énergies de liaison adatoms-adatoms et adatoms-substrat, affecte le mode de croissance des couches (bidimensionnelle 2D ou tridimensionnelle 3D). Dans le cas de forte énergie cinétique, la mobilité des adatoms sur la surface du substrat est importante favorisant une croissance en surface, c'est-à-dire en 2D. Dans ce cas, les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface puis la croissance se fait couche par couche. Cette structure est généralement favorisée dans le cas de l'épitaxie et forte interaction adatome-substrat. Par contre, dans le cas de faible énergie cinétique et par conséquent une faible mobilité des adatoms, les particules incidentes se fixent là où elles arrivent. Cela est d'autant plus accentué que l'énergie de liaison adatome-adatome est élevée. Ainsi, une incorporation sur un nucléon 2D déjà présent est possible. Les nucléons 3D ainsi formés croissent pour former des îlots qui par la suite « coalescent » pour former une couche pleine. Cette structure, très fréquemment observée dans les matériaux en couches minces, se caractérise par une croissance en épaisseur plus importante qu'en surface (croissance 3D), ce qui conduit à la formation d'un arrangement de colonnes. Dans le cas où la croissance en surface est négligeable par rapport à la croissance en épaisseur, une structure ouverte (espacement entre les colonnes) voir poreuse apparaît. C'est le cas où les espèces arrivant sur le substrat sont complètement thermalisées (perte total de l'énergie cinétique). Dans ce cas une adsorption sur un îlot est beaucoup plus favorable qu'une adsorption sur la surface du substrat. On assiste ainsi à une forte croissance suivant la normale au substrat d'où la structure ouverte des couches déposées dans ces conditions. Nous montrons sur la figure (I-12) les modes de croissances possibles.

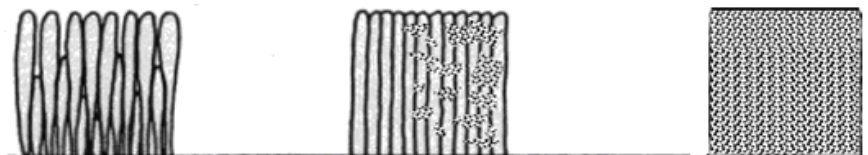


Figure I-12 : Différents modes de croissance.

Notons que le contrôle de la croissance de la couche déposée et la formation de la phase recherchée passe par le contrôle de la température du substrat, du flux d'atomes incident et de l'énergie des espèces incidentes. Ces deux derniers sont facilement modulables en ablation laser via la fluence laser, la pression du gaz ambiant et la distance cible-substrat. Mais une optimisation de chaque paramètre précédent est indispensable comme nous allons le voir.

VI. L'effet de chaque étape du processus sur la qualité des couches déposées (Optimisation des paramètres de dépôt)

Généralement lors de dépôt de couches minces l'objectif recherché est de reproduire à une échelle réduite les propriétés physico-chimiques des matériaux à l'état massif. Cela revient à dire que l'objectif est de reproduire à l'échelle d'une couche mince la stœchiométrie, la cristallinité et la morphologie (en termes de densité) d'un matériau.

Dans le cas de l'ablation laser, chacune des quatre étapes précédemment décrites a un effet sur la qualité des couches déposées à travers bien sûr les paramètres qui contrôlent les processus entrant dans la description de chaque étape, qui sont: la fluence laser (F), la longueur d'onde, la durée de l'impulsion laser (τ), la fréquence laser (f_r), la pression du gaz (P_r), la distance cible-substrat (d), ainsi que la température du substrat (T_s). Dans ce qui suit nous discutons comment optimiser trois paramètres principaux sur lesquels notre étude s'est portée. Il s'agit de la fluence, la pression et la distance cible-substrat.

VI.1. Optimisation de la fluence laser

La fluence laser est le plus important paramètre affectant les propriétés des couches déposées [54]. Elle doit assurer :

- Une évaporation congruente de tous les éléments de la cible (cas d'une cible composite). Pour ce faire, il faut se situer dans un régime ablatif [23]. Il a été montré l'existence d'une fluence seuil qui est généralement au-dessus du seuil d'ablation et pour laquelle l'évaporation congruente s'effectue [2, 55].

- Un taux d'ablation appréciable tout en évitant la génération de gouttelettes.

- Des espèces ablatées énergétiques pour favoriser la mobilité et la réactivité sur la surface du substrat [4], mais leur énergie ne doit pas dépasser un certain seuil qui se situe autour de 50-100 eV [4, 21, 55]. En effet des espèces trop énergétiques favorisent :
 - i) l'implantation des espèces énergétiques dans le substrat, mais aussi dans la couche déposée une fois les premières couches formées conduisant ainsi à des défauts structuraux.
 - ii) la re-pulvérisation qui est un processus discriminatif dépendant de la masse et donc influençant la stœchiométrie, les éléments légers comme l'oxygène étant plus sujet à la re-pulvérisation.

- La transmission de la majeure partie de l'énergie laser à la cible. Dans le cas d'une fluence trop élevée, l'énergie laser va être "gaspillée" dans le chauffage et l'ionisation du plasma au lieu de chauffer la cible.

D'après la référence [23], 2 J/cm² est la fluence généralement utilisée dans l'ablation de matériaux composites. Cela a pour effet de réduire les effets négatifs des processus de surface (implantation et re-pulvérisation).

Plusieurs travaux ont montré clairement qu'un choix adéquat de la fluence laser mène aux objectifs recherchés à travers la synthèse en couches minces de matériaux même les plus complexes, ainsi:

Lappalainen et al. [54] ont montré lors de dépôt de couches [Pb_{0.97}Nd_{0.22}(Zr_{0.55}Ti_{0.45})O₃] à une pression résiduelle entre 4×10^{-5} et 6×10^{-5} mbar en utilisant un laser XeCl, qu'en passant d'une fluence de 0.5 Jcm⁻² à 2.5 Jcm⁻², les couches déposées passent d'une structure polycristalline à une structure texturée (orientation préférentielle ou dominante des grains suivant une direction cristallographique privilégiée), généralement souhaitable. De plus, en comparant la contenance en atomes Pb par apport aux atomes (Zr + Ti), il a été trouvé qu'à basse fluence laser ($F < 0.75$ Jcm⁻²) les couches déposées sont très riches en Pb (processus thermique), alors qu'à forte fluence ($F > 0.75$ Jcm⁻²) un transfert congruent des éléments de la cible vers le substrat a été réalisé (processus ablatif). Le même constat a été fait par Heitz et al. lors de dépôt d'YBa₂Cu₃O₇ par laser KrF [56]. Ils ont clairement montré qu'une ablation stœchiométrique commence à partir de 0.75 Jcm⁻².

Chaos et al. [57] ont montré lors de dépôt de couches LiNbO_3 sur Si (100) par ablation laser ArF à une distance de 30 mm, une pression de 1 mbar et une température du substrat de 650 °C qu'une orientation cristalline préférentielle (couche texturée) apparaît à 1.2 Jcm^{-2} alors qu'à 0.8 Jcm^{-2} une orientation aléatoire domine.

Lors de l'ablation d'une cible de $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ par laser KrF [58], sous une pression de 10^{-3} mbar d'un mélange de O_2 et de N_2O , Canulescu et al. ont montré que juste en passant de 3 à 5 Jcm^{-2} le taux de dépôt passe de 0.021 \AA/pulse à 0.74 \AA/pulse (35 fois plus). En plus, il a été trouvé que les couches apparaissaient plus denses en augmentant la fluence. Cependant, il n'a pas été observé de changement dans la composition des couches pour des fluences dans l'intervalle 2-7 Jcm^{-2} . Un transfert congruent a eu lieu, sauf pour l'oxygène ou une défaillance a été remarquée.

VI.2. Optimisation de la pression du gaz ambiant

La pression du gaz et en particulier l'oxygène doit assurer:

- L'arrivée d'un flux important d'oxygène ambiant sur le substrat dans le but de compenser la perte d'oxygène de la cible durant le parcours cible-substrat (retrouver la stœchiométrie de la cible).
- Une modulation de l'énergie cinétique des espèces ablatées. Le libre parcours moyen doit être inférieur à la distance cible-substrat. Un certain degré de thermalisation (perte d'énergie cinétique) est nécessaire pour obtenir des couches de bonne croissance [59] comme il a été expliqué précédemment.
- La création d'une onde de choc dans le but de favoriser : la dissociation des molécules d' O_2 , la réactivité en phase vapeur entre les espèces ablatées et l'oxygène ambiant, l'ionisation et l'excitation des espèces ablatées et bien sûr le ralentissent du plasma. Cela se produit généralement pour des pressions supérieures à 10^{-2} mbar.

Comme pour la fluence laser, des travaux ont été menés par plusieurs auteurs pour optimiser la qualité des couches déposées en variant uniquement la pression du gaz. Nous citerons entre autres:

Afonso et al. [60] ont montré, en étudiant l'effet de la pression d'oxygène sur la composition et l'indice de réfraction des couches de LiNbO_3 déposées sur du silicium (100) par ablation laser ArF, que l'effet de la pression n'apparaît qu'à partir de 10^{-2} mbar et que l'indice de réfraction optimal (proche de celui de l'état solide) est obtenue à 6×10^{-2} mbar. Dans le même travail, les couches déposées sous vide ont montré une carence en oxygène.

Chaos et al. [57] ont montré lors de dépôt de couches LiNbO_3 sur Si (100) par ablation laser ArF à une distance de 30 mm, que pour des pressions inférieures à 0.1 mbar toutes les couches sont déficitaires en lithium (Li) et en oxygène. Il a été trouvé qu'une pression de 1 mbar est nécessaire pour un dépôt stoechiométrique.

Riabinina et al. [61] ont montré qu'en augmentant la pression de l'hélium (He) de 0.1 à 10 Torr, les couches de germanium (Ge) déposées par laser KrF à 9 Jcm^{-2} et une distance de 4 cm deviennent de plus en plus poreuse. La morphologie des couches a été corrélée à l'énergie cinétique des atomes Ge mesurée par spectroscopie d'émission à temps de vol. Ainsi, il a été trouvé que des couches de densité proche de celle du solide ont été obtenues à 70 eV.

VI.3. Optimisation de la distance cible-substrat

Les paramètres du flux, critiques pour la croissance des couches, changent dramatiquement avec la distance cible-substrat (d) [62]. Pour un couple (F , P_g), la distance d'arrêt du plasma (R_{st}), appelée aussi la longueur du plasma, est l'élément clé pour déposer des couches de hautes qualités [1, 2, 4, 23, 62-67]. Cela s'explique par le fait que pour:

- $d < R_{st}$: Le substrat est placé dans une région où le plasma est dans un régime d'expansion supersonique. L'interaction entre les espèces ablatées et les molécules du gaz étant faible, l'énergie cinétique et la mobilité des espèces arrivants sur le substrat restent élevées. Des couches compactes, lisses et cristallisées sont par conséquent attendues, bien que la formation de composés non-stœchiométriques est aussi attendue. Les couches sont non-homogènes.

- $d > R_{st}$: Les espèces éjectées thermalisées sont transportées par diffusion à la surface du substrat. Ainsi, une structure ouverte caractérisée par un degré de porosité élevée se forme (le taux de dépôt chute dramatiquement après R_{st}). La cristallisation quand à elle dépend principalement dans ce cas de la température du substrat. Le coefficient de diffusion étant différent d'une espèce à une autre [23], la formation de composés non-stœchiométrique est aussi attendue dans ce cas.

- $d \sim R_{st}$: Le plasma est dans un état de condition limite. L'énergie des espèces est suffisante pour former une structure compacte et cristallisée. Une bonne interaction entre les espèces ablatées et le gaz ambiant se produit et ainsi des composés stœchiométriques sont attendus.

Dans la littérature, différentes approches [68] ont été utilisées pour estimer la longueur du plasma en considérant qu'elle est la distance à laquelle :

- La pression du plasma égalise celle du gaz ambiant [40].
- La vitesse d'expansion atteint une certaine valeur optimale dans le cadre du modèle de l'onde de choc où il a été montré que les meilleurs couches sont celles obtenues lorsque la paire pression du gaz (P_g), distance (d), satisfait la condition : $p_g d^{5(1-n)} = Cst$ avec n compris entre 0.4 et 0.6 suivant la géométrie de l'expansion [49]. Plusieurs travaux ont confirmé cette tendance [69-71].

Pour illustrer l'effet de R_{st} sur les propriétés stœchiométrique, morphologique et cristallographique, des couches déposées de différents matériaux, nous citons les travaux suivants:

Dellasega et al. [72] en ablatant une cible d'Ag avec un laser Nd :Yag quadruplé en fréquence ($\lambda = 266$ nm, $F = 1.2$ Jcm⁻²) sous un mélange de gaz (80% N₂ + 20% O₂) ont étudié l'effet de R_{st} sur la morphologie, la cristallisation et la formation de la phase Ag₄O₄. Ainsi, ils ont trouvé que pour $d < R_{st}$ une structure très dense et non-uniforme a été formée sans pour autant que la phase recherchée ne se forme. Pour $d > R_{st}$ des couches avec une morphologie ouverte composées d'un assemblage d'agrégats Ag₄O₄ a été obtenue. A $d \sim R_{st}$, il a été obtenue des couches denses de structure colonnaire avec présence de la phase Ag₄O₄.

Bailini et al. [44] ont montré que la morphologie des couches de tungstène (W) déposées en ablatant une cible de tungstène par laser KrF à une fluence de 4.5 Jcm^{-2} sous ambiance de trois gaz différents : He, Ar et Kr, et oxydées à l'air ambiant pour former des composées WO_3 , est contrôlée par la distance cible-substrat. Il a été trouvé que R_{st} déterminée par imagerie en utilisant une caméra digitale représente une distance de transition où les couches passent d'une morphologie compacte à une morphologie poreuse facilitant ainsi l'oxydation. D'ailleurs le passage d'une phase métallique à une phase oxydée coïncide avec cette transition en morphologie.

Chaos et al. [57] ont montré lors de dépôt de couches de LiNbO_3 sur Si (100) par ablation laser ArF à une pression de 1 mbar, une température du substrat de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et une fluence laser de 1.2 Jcm^{-2} , une texturation ascendante en diminuant la distance cible-substrat de 35 mm à 23 mm (fig. I-13). La distance d'arrêt du plasma a été estimée à $27 \pm 5 \text{ mm}$.

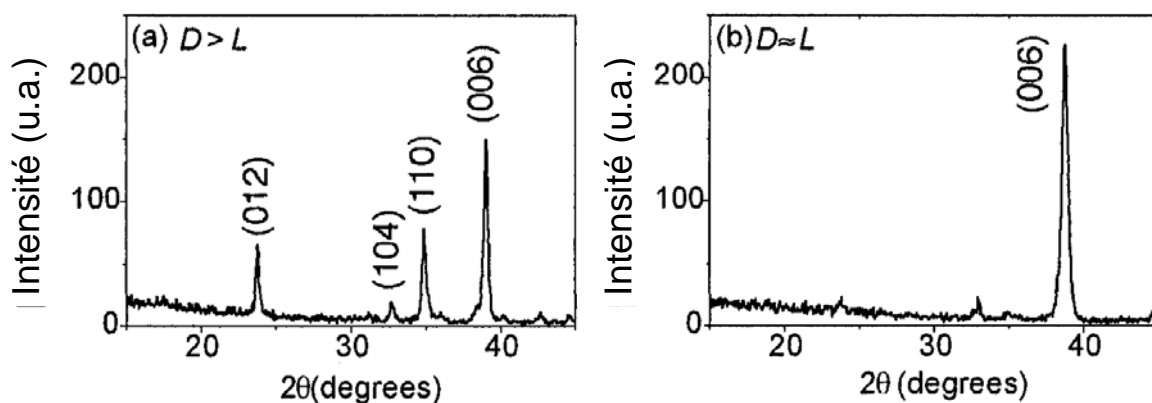


Figure I-13 : Effet de la distance d'arrêt du plasma sur la texture des couches.

Kwok et al. [55] en déposant du YBCO par laser ArF à une fluence de 3 Jcm^{-2} , une température des substrats de MgO de $680 \text{ }^\circ\text{C}$ et en variant la distance cible-substrat et la pression d'oxygène, ont montré que pour chaque distance d correspond une pression P_g pour laquelle les propriétés des couches sont optimales et sont les mêmes. Les paires (d, P_g) satisfont la relation : $pd^2 = 3600 \text{ mTorr cm}^2$ ($n = 0.6$). Le même constat a été fait par les mêmes auteurs en déposant du C_dS sous ambiance d'argon (Ar).

Koubaa et al. [71] ont étudié l'effet de la distance et de la pression d'oxygène sur la morphologie et les propriétés magnétiques et électriques des couches $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ déposées par ablation laser KrF à une fluence de 2 Jcm^{-2} . Ils ont montré ainsi que les paires (P_g, d) pour lesquelles les meilleurs couches en terme de cristallinité, rugosité, morphologie et propriétés magnétiques et électriques, satisfont la relation : $pd^3 = Cst$ avec Cst une constante dépendante de la température du substrat.

Après, ce rappel qui décrit toutes les étapes du processus de dépôt de couches minces par ablation laser (PLD), il apparaît bien qu'une étude complète de chaque étape est primordiale pour tirer profit de tous les avantages de la PLD et éviter aussi ses inconvénients. Nous présentons dans le prochain chapitre les moyens dont nous disposons et qui nous ont permis de mener notre étude.

Bibliographie du chapitre I

- [1] D.B. Chrisey, G.K. Hubler : Pulsed laser deposition of thin films, John Wiley and Sons, New York (1994).
- [2] D. Bäuerle: Laser Processing and Chemistry, Springer ed., Berlin (2000).
- [3] H. M. Christen, G. Eres, J. Phys. Condens. Matter, **20** (16pp) (2008).
- [4] P.R. Wilmott, J. R.Hubert, Rev. Mod. Phys. **72** (1) (2000).
- [5] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32** R131 (1999).
- [6] N. Bloembergen dans: Laser-Solid Interactions, ed. S.D. Ferris, H.J. Leamy (1978).
- [7] R. K. Singh, Journal of Non-Crystalline Solids, **178**, 199 (1994).
- [8] R. K. Singh, O. W. Holland, J. Narayan, J. App. Phys. **68** (1) 233 (1990).
- [9] S.I. Anisimov, N.A. Inogamov, Yu.V. Petrov, V.V. Zhakhovskii, K. Nishihara, dans laser ablation and its application, ed. Springer, New Mexico (2007).
- [10] R.F. Wood and G.E. Giles, Phys. Rev B, **23**, 2923 (1981)
- [11] R.K. Singh and J. Narayan, Mater. Sci. Eng. B3 (1989) 217.
- [12] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B. N. Chichkov, B.Wellegehausen, H. Welling, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2716 (1997).
- [13] K. Furusawa, K. Takahashi, H. Kumagai, K. Midorikawa, and M. Obara, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **69**, S359 (1999).
- [14] Frederik Claeysens, Simon J. Henley, and Michael N. R. Ashfold, J. Appl. Phys. **94** (4) (2003).
- [15] M. Weyl dans laser-induced plasmas and applications, ed. Radziemski and Cremers, M. Dekker, N Y (1989).
- [16] P. G. Strupp, P. C. Stair, E. Weitz, J. Appl. Phys. **69** (6) 3472 (1991).
- [17] C. Vivien, thèse de l'université d'Orléans (1998).
- [18] F. Brygo, thèse de l'université de Bourgogne (2005).
- [19] S. Amoruso, Appl. Phys. A, **69**, 323 (1999).
- [20] J.C.S. Kools, J. Appl. Phys. **71** ,4547 (1992).
- [21] I. NoorBatcha, R. R. Lucchese and Y. Zeiri, Phys. Rev. B, **36**, 4978 (1987).
- [22] J. Schou, S. Amoruso, J. G. Lunney, dans laser ablation and its application, ed. Springer, New Mexico (2007).
- [23] J. Schou, Appl. Surf. Sci. **255**, 5191 (2009).

- [24] M. A. Morales-Paliza, R.F. Haglund, L.C Feldman, Appl. Phys. Lett. **80**, 3757 (2002).
- [25] D. B. Geohagan: Thin Solid Film, **220**, 138 (1992).
- [26] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillak, F. Najmabadi, A. C. Gaeris: J. Appl. Phys. **93**, 2380 (2003).
- [27] P.E. Dyer, J. Sidhu: J. Appl. Phys. **64** (1988) 4657.
- [28] S. Amoruso, A. Sambri, X. Wang, J. Appl. Phys. **100**, 013302 (2006).
- [29] S. S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Nadjmabadi, and A.C. Gaeris: J. Appl. Phys. **93**, 2380 (2002).
- [30] S. Amoruso, R. Bruzzesi, N. Spinelli, R. Velotta, M.Vitiello, and X. Wang: Phys. Rev. B **67**, 224503 (2003).
- [31] C. Phelps, C. J. Druffner, G. P. Perram, R. R. Biggers, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**,4447 (2007).
- [32] S. Amoruso, A. Sambri, X. Wang, Appl. Surf. Sci. **253** ,7696 (2007).
- [33] N. Arnold, J. Gruber, J. Heitz: Appl. Phys. A **69**, S87 (1999).
- [34] M.R. Predtechensky, A.P. Mayorov, Appl. Supercond. **1**, 2011 (1993).
- [35] S. Amoruso, J. Schou, J. G. Lunney, Appl. Phys. A, **92**,907 (2008).
- [36] A. Sambri, S. Amoruso, X. Wang, M. Radovic', F. M. Granozio, R. Bruzzese, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 151501.
- [37] A. Sambri, M. Radovic', X. Wang, S. Amoruso, F. Miletto Granozio, R. Bruzzese, Appl. Surf. Sci. **254** (2007) 790.
- [39] A. Sambri, S. Amoruso, X. Wang, F. M. Granozio, R. Bruzzese, J. Appl. Phys. **104**, 053304 (2008).
- [40] P.E. Dyer, A. Issa, P. H. Key, Appl. Phys. Letter **57**, 186-8 (1990).
- [41] Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer: Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena (Academic, New York, 1966).
- [42] J. Gonzalo, C. N. Afonso, I. Madariaga: J. Appl. Phys. **88**, 951 (1997).
- [43] S. Amoruso, A. Sambri, M. Vitiello, X. Wang: Appl. Surf. Sci. **252**, 4712 (2006).
- [44] A. Bailini, F. Di Fonzo, M. Fusi, C.S. Casari, A. Li Bassi, V. Russo, A. Baserga, C.E. Bottani, Appl. Sur. Sci. **253**, 8130 (2007).
- [45] G. Epurescu, J. Siegel, J. Gonzalo, F. J. Gordillo-Vázquez, C.N. Afonso, J. Appl. Phys. **87**, 211501 (2005).
- [46] S. Trusso, E. Barletta, F. Barreca, F. Neri. Appl. Phys. A **79**, 1997 (2004).
- [47] S. Amoruso, M. Armenante, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, Appl. Surf. Sci. **208-209**, 39 (2003).

- [48] P. R. Wilmott, *Progress in Surface Science* **76**, 163 (2004).
- [49] H.S. Kim, H.S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2234 (1992).
- [50] H. Sankur, W. J. Gunning, J. DeNatale, J. F. Flintoff, *J. Appl. Phys.* **65**, 2475 (1989).
- [51] R. Yang, S.Y. Shen, C.B. Wang, Q. Shen, L.M. Zhang, *Thin Solid Films* **516**, 8559 (2008).
- [52] P. Manoravi, N. Sivakumar, M. Joseph, T. Mathews, *Ionics*, **10**, 32 (2004).
- [53] A.J.H.M. Rijnders, Thèse de l'université de Twente, Pays-Bas (2001).
- [54] J. Lappalainen, J. Frantti, V. Lantto, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 407 (1999).
- [55] H. S. Kwok, H. S. Kim, D. H. Kim, W. P. Shen, X. W. Sun, R. F. Xiao, *Appl. Surf. Sci.* **109**, 595 (1997).
- [56] J. Heitz, X. Z. Wang, P. Schwab, D. Bäuerle, L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **68**, 2512 (1990).
- [57] J.A. Chaos, J. Gonzalo, C. N. Afonso, J. Perrière, M. T. Garcia Gonzalez, *Appl. Phys. A*, **72**, 705 (2001).
- [58] S. Canulescu, Th. Lippert, A. Wokaun, M. Dobeli, A. Weidenkaff, R. Robert, D. Logvinovich, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8174 (2007).
- [59] H. M. Christen, G Eres, *J. Phys. Condens. Matter*, **20** (2008).
- [60] C.N. Afonso, J. Gonzalo, F. Vega, E. Dieguez, J. C. Cheang Wong, C. Ortega, J. Siejka, G. Amsel, *Appl. Phys. Lett.* **66** (12) 1452 (1995).
- [61] D. Riabinina, M. Chaker, F. Rosei, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 131501 (2006).
- [62] M. Strikovski, J. H. Miller, J. Wosik, *Physica C* **341**, 2349 (2000).
- [63] J. Gonzalo, C.N. Afonso, J.M. Ballestros: *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, 606 (1997).
- [64] P.E Dyer, A. Issa and P.H Key: *Appl. Surf. Sci.* **46**, 89 (1990).
- [65] A. Misra, R.K. Thareja: *Appl. Surf. Sci.* **143**, 56 (1999).
- [66] A. Pereira ,L. Cultrera, A. Dima, M. Susu, A. Perrone, H.L. Du, A.O. Volkov, R. Cutting, P.K. Datta, *Thin Solid Films* **497**, 142 (2006).
- [67] J.Gonzalo, C. N. Afonso, J. M. Ballesteros, A. Grosman, C. Ortega, *J. Appl. Phys.* **82** (6) 3129 (1997).
- [68] C.N. Afonso, J. Gonzalo, R. Serna, J. Solís, *Pulsed laser deposition for functional optical films dans laser ablation and its application*, ed. Springer, New Mexico (2007).
- [69] R. Castro-Rodríguez, D. Reyes Coronado, A. Iribarren, B.E. Watts, F. Leccabue, J.L. Peña, *Appl. Phys. A* **81**, 1503 (2005).
- [70] H. S. Kwok, H. S. Kim, D. H. Kim, W. P. Shen, X. W. Sun, R. F. Xiao, *Appl. Surf. Sci.* **109**, 595 (1997).
- [71] M. Koubaa, A.M. Haghiri-Gosnet, R. Desfeux, Ph. Lecoeur, W. Prellier, B. Mercey, J.

Appl. Phys. 93, 9, 5227 (2003).

[72] D. Dellasega, A. Facibeni, F. Di Fonzo, V. Russo, C. Conti, C. Ducati, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, Appl. Surf. Sci. **255**, 5248 (2009).

Chapitre II : Dispositif expérimental

Comme tout travail expérimental, notre étude a nécessité un dispositif constitué principalement d'un laser, d'une enceinte à vide, d'une cible et de moyens d'analyse du plasma. Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps le montage expérimental utilisé pour la création du plasma. Dans un second temps, nous décrivons les dispositifs utilisés pour l'analyse du plasma à savoir l'imagerie rapide et les sondes électrostatiques. Finalement nous décrivons les deux techniques de caractérisation des couches minces que nous avons utilisées : l'imagerie MEB (Microscope Electronique à Balayage) et l'analyse EDS (Spectrométrie à Dispersion d'Énergie). Nous montrons sur la figure (II-1) les différents éléments que nous avons utilisés pour mener notre étude, qui sont :

- Un laser KrF
- Un système de focalisation
- Une enceinte à cible
- Un système à vide
- Un système de renvois
- Une caméra ICCD
- Une sonde électrostatique

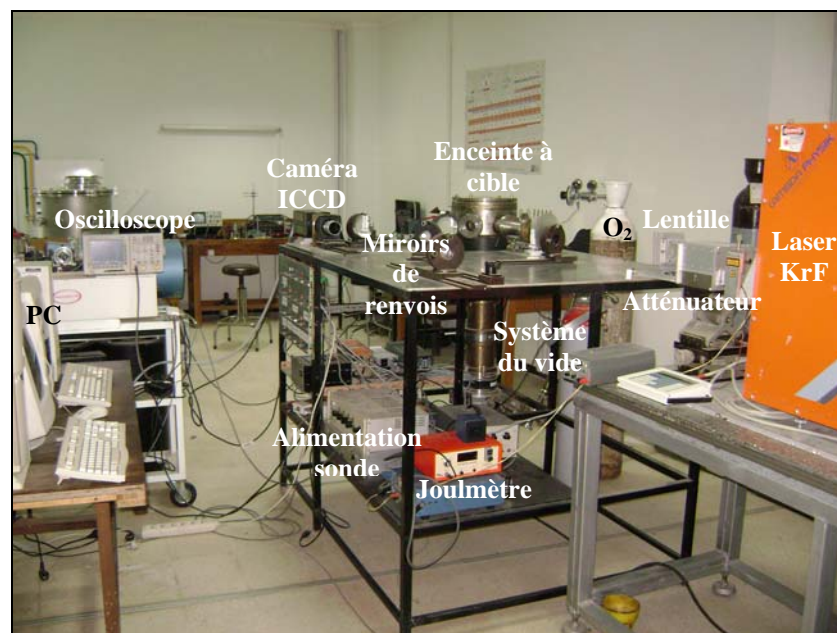


Figure II-1 : Photographie du dispositif expérimental

I. Montage expérimental

I.1. Laser et focalisation

Dans les expériences d'ablation laser, la source d'énergie utilisée pour l'évaporation du matériau à déposer est le laser. Les longueurs d'ondes les plus favorables pour ce type d'expérience sont les longueurs d'ondes courtes du fait que la majorité des matériaux montrent une forte absorption pour ces longueurs. Pour cela, les lasers à excimer ou encore les lasers Nd-Yag quadruplés en fréquence sont les plus utilisés. Dans notre cas, nous avons utilisé un laser à excimer KrF impulsional (Compex 102) de la société Lambda Physik émettant à 248 nm. Il délivre des impulsions de 25 ns avec une énergie ajustable de 50 à 300 mJ et un taux de répétition maximal de 20 Hz. La forme du faisceau laser est rectangulaire de dimensions 24 mm × 8 mm et sa divergence est de 3 mrad × 1 mrad. La distribution de l'énergie est asymétrique. Le faisceau laser a une distribution presque uniforme (top hat) le long de l'axe vertical et gaussienne le long de l'axe horizontale. Rappelons que cette distribution dépend de la géométrie ainsi que de la composition des électrodes et que l'axe vertical correspond à l'axe de connexion anode-cathode.

Le terme excimer est la contraction des mots anglais "excited state dimers" (dimères excités) qui sont à l'origine de l'effet laser. Un mélange gazeux de Krypton, Fluor et Hélium et Néon, est excité lors d'une décharge électrique déclenchée par un thyatron. L'inversion de population est réalisée en formant la molécule KrF* qui n'est stable que dans son état excité et avec une durée de vie de 4 à 12 ns [1] (fig. II-2). La désexcitation de cette molécule provoque sa dissociation rapide (10^{-13} s). De ce fait l'état fondamental de cette molécule reste non peuplé.

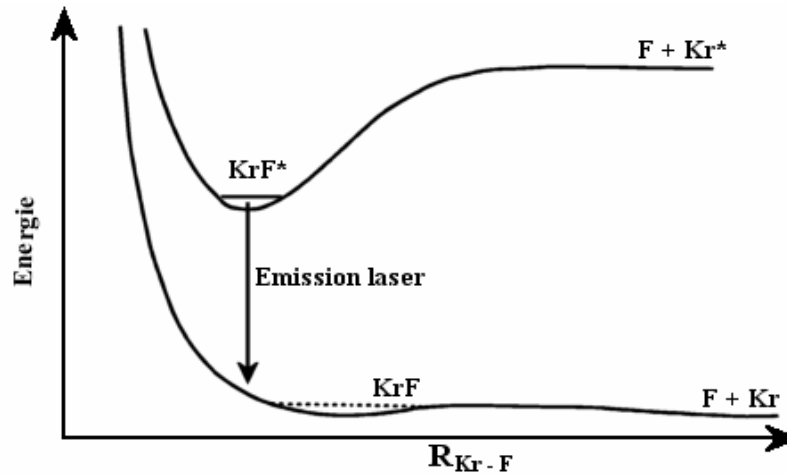


Figure II-2 : Niveau d'énergie de la molécule KrF

Tout le processus de l'effet laser est décrit par les équations suivantes [2]:

- Lors de la décharge
 - $\text{Kr} + e^- \rightarrow \text{Kr}^+ + 2 e^-$ (Ionisation)
 - $\text{Kr} + e^- \rightarrow \text{Kr}^* + e^-$ (Excitation électronique)
 - $\text{F}_2 + e^- \rightarrow \text{F} + \text{F}^-$ (Recombinaison dissociative)
 - $\text{Kr}^+ + \text{F}^- + \text{He} \rightarrow \text{KrF}^* + \text{He}$ (Recombinaison stabilisée par un troisième corps)
 - $\text{Kr}^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{KrF}^* + \text{F}$ (Formation de l'exciplexe excité)
- Et après l'effet laser (régénération du gaz):
 - $\text{KrF}^* \rightarrow \text{Kr} + \text{F} + h\nu$ (Transition laser)
 - $\text{F} + \text{F} + \text{He} \rightarrow \text{F}_2 + \text{He}$ (Régénération de la molécule de fluor)

Pour avoir un effet laser correct, le taux de formation des molécules KrF^* doit dépasser $10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Pour satisfaire cette condition, le volume du mélange doit avoir une pression de gaz total de 2 – 4 atmosphères, une densité d'électron de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} et une densité de courant de 10^3 A cm^{-2} [3].

Théoriquement le schéma de régénération suggère une durée de vie infinie pour le mélange du gaz. En pratique, le laser doit être rempli périodiquement en raison de la dégradation du gaz avec l'usage par réaction du fluor avec la paroi de la cuve du laser.

Dans le dépôt de couches minces par ablation laser, la fluence laser est l'un des plus important paramètre [3]. Pour atteindre la fluence laser nécessaire pour une ablation du matériau à déposer, une focalisation du faisceau laser est nécessaire. Pour ce faire, deux lentilles cylindriques en silice fondue de grade UV assurant une transmission de 95 % dans la gamme de longueurs d'ondes 160 – 500 nm d'axes croisées ont été utilisées. Cela donne l'avantage d'ajuster la forme du faisceau laser sur la cible et de se rapprocher ainsi d'une forme carrée qui est souhaitable. Pour compenser l'effet de la divergence sur les dimensions de la surface d'impact, les deux lentilles ont été choisies avec une focale de 1 et 0.5 m pour une focalisation verticale et horizontale respectivement.

La variation de la fluence laser se fait généralement en faisant varier, soit l'énergie laser soit la surface d'impact qui se fait elle, par déplacement de lentilles. Vu la délicatesse d'ajuster les axes optiques des lentilles avec l'axe de propagation du faisceau laser et éviter ainsi les effets d'aberration sphérique (déformation de la forme du faisceau), nous avons adopté la première méthode. Ainsi donc, un atténuateur de faisceau (atténuation : 90 % -10 % à 248 nm) de la société Microlas a été placé dans le chemin optique du laser pour ajuster son énergie. Cette dernière a été mesurée à l'aide d'un joulemètre Gentec modèle ED-500 (temps de recouvrement : 2 s, Temps de réponse : 10 ms).

Dans le but de déterminer la surface d'impact, des mesures de dimensions sur les traces laissées par l'impact du faisceau laser sur une cible de silicium poli-optique à différentes énergies ont été effectuées. Pour vérifier l'effet de la tension de décharge électrique dans la cavité laser sur les dimensions de l'impact laser, deux tensions ont été utilisées, 25 et 30 KV. Le résultat présenté sur la figure (II-3) montre que la dimension de la trace évolue linéairement en fonction de l'énergie laser jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette valeur étant prise comme surface d'impact. Nous n'avons pas constaté de différence entre les deux tensions de décharge.

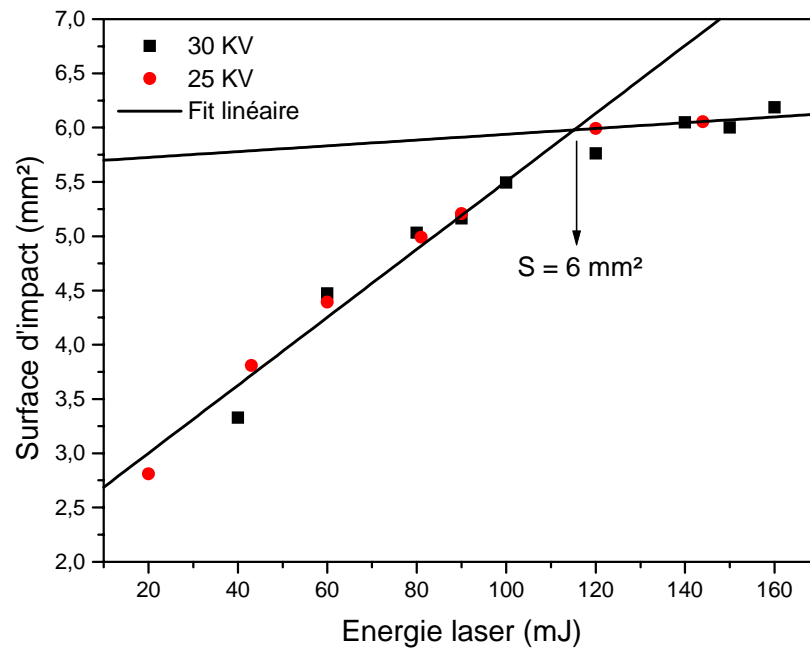


Figure II-3 : L'évolution des dimensions de l'impact laser sur une cible de silicium poli-optique en fonction de l'énergie laser.

I.2. L'enceinte à cible

L'enceinte à cible est un cylindre en acier inoxydable de 45 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur munie d'un couvercle (fig. II-4). Ces dimensions permettent une manipulation facile des différents éléments se trouvant à l'intérieure de la chambre. Dans un plan perpendiculaire à son axe, sont disposés six extensions de 5 cm de diamètre dont cinq sont de 6 cm de longueur et une de 30 cm de longueur. Trois de ces extensions servent de porte hublot dont deux permettent le diagnostic optique du plasma et une, la plus longue, permet la transmission du faisceau laser vers la cible. Les trois autres extensions servent au passage de la sonde électrostatique et aux différents câbles d'alimentation.

Sur un plateau à l'intérieur de l'enceinte à cible, est disposé un porte-cible rotatif et un pote-substrat chauffant. Le porte-cible est monté sur le bras d'un moteur, le tout est porté sur un rail. Ainsi, la rotation de la cible et son déplacement latéral permettent le changement régulier du point d'impact sur la surface de la cible.

La cible est positionnée de manière à recevoir le faisceau laser à 45° de sa surface. Un tel arrangement permet de limiter la formation d'un dépôt sur le hublot qui serait nuisible à une bonne transmission du faisceau laser sachant que l'éjection de la matière se fait dans la direction de la normale à la cible. Il permet aussi de faire une analyse du plasma le long de la normale à cette même direction.

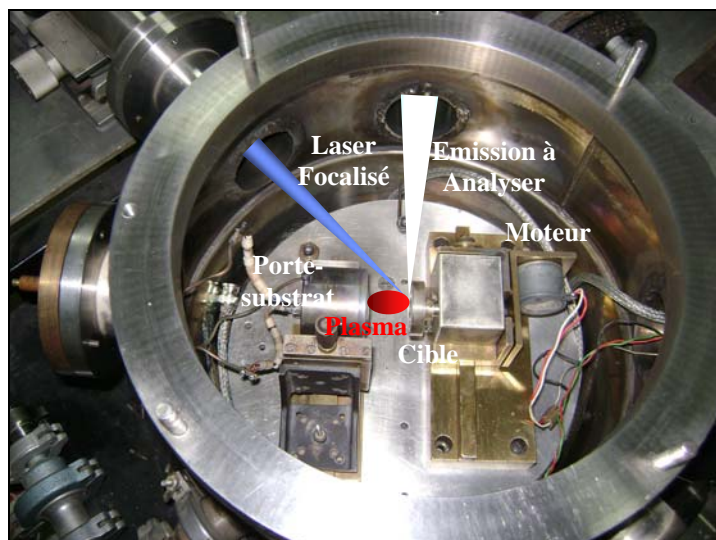
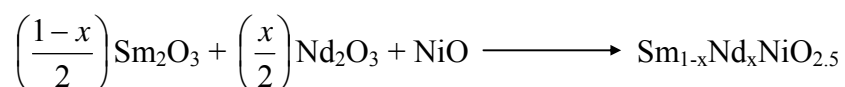


Figure II-4 : L'enceinte à cible contenant le porte-substrat chauffant

I.3. La cible

Vu la difficulté à synthétiser les composés $RNiO_3$ (conditions extrêmes de synthèse), nous avons opté pour le mélange des oxydes nécessaires à la formation de cette phase préalablement chauffés avant la pesée. Ainsi, la cible que nous avons utilisée est un mélange des oxydes de samarium, néodyme et de nickel compactés. La proportion de néodyme ($x = 0.33$) est fixée pour avoir une température de transition voisine de 60 °C. Cela nous permettra de mieux sonder la transition en chauffant les échantillons. Cependant, en agissant ainsi, le mélange obtenu est sous-stoechiométrique en oxygène. En effet selon l'équation chimique suivante nous obtenons du $RNiO_{2.5}$:



Ainsi, même dans les conditions optimales de dépôt, la phase RNiO_3 ne sera pas stable. Cela a été montré dans l'introduction où la limite tolérable de carence en oxygène a été fixée à 0.29. Cependant, il est bien connu que les terres rares sont facilement hydratées. De ce fait, une oxygénation des poudres obtenues est attendue. D'ailleurs le spectre de diffraction des rayons X du mélange obtenu a montré la présence de la phase R(OH)_3 au lieu de R_2O_3 . Cette sur-stoechiométrie en oxygène nous permettra de moduler le taux d'oxygène dans les couches dans un large domaine en fonction des conditions de dépôt et d'éviter ainsi toute carence en cet élément. Quoique, une contamination des couches par l'hydrogène est aussi attendue. Néanmoins, vu sa forte volatilité, l'hydrogène a peu de chance de se fixer dans le dépôt. D'ailleurs c'est à partir des précurseurs de Nd(OH)_3 et Ni(OH)_2 que des poudres de NdNiO_3 ont été obtenues par Alonso et al. [4]. En plus, des couches minces de nitrure d'aluminium de haute qualité ont été obtenues en ablatant une cible d'aluminium dans un gaz de NH_3 [5].

I.4. Le Système à vide

Généralement, le dépôt des couches minces se fait sous-vide ou sous ambiance gazeuse réactive. Un vide dans l'enceinte de dépôt est donc nécessaire. Pour ce faire, notre enceinte à cible est reliée à sa base à un système de pompage (fig. II-5). Ce système comprend une pompe primaire et une pompe secondaire turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. Pendant l'expérience, une fois ce vide atteint, la pompe secondaire est éteinte et isolée et l'enceinte est remplie de gaz (l'oxygène) à travers une micro-vanne. L'ajustage de la pression voulue se fait à travers l'ouverture de la micro-vanne et celle de la vanne de la pompe primaire. Ainsi donc, une circulation de gaz est maintenue dans l'enceinte à une pression constante ce qui permet de le régénérer. La mesure de la pression a été faite en utilisant une jauge primaire pour des pressions supérieures à 5×10^{-4} mbar. Pour des pressions plus faibles une jauge secondaire Penning (Alcatel) a été utilisée.

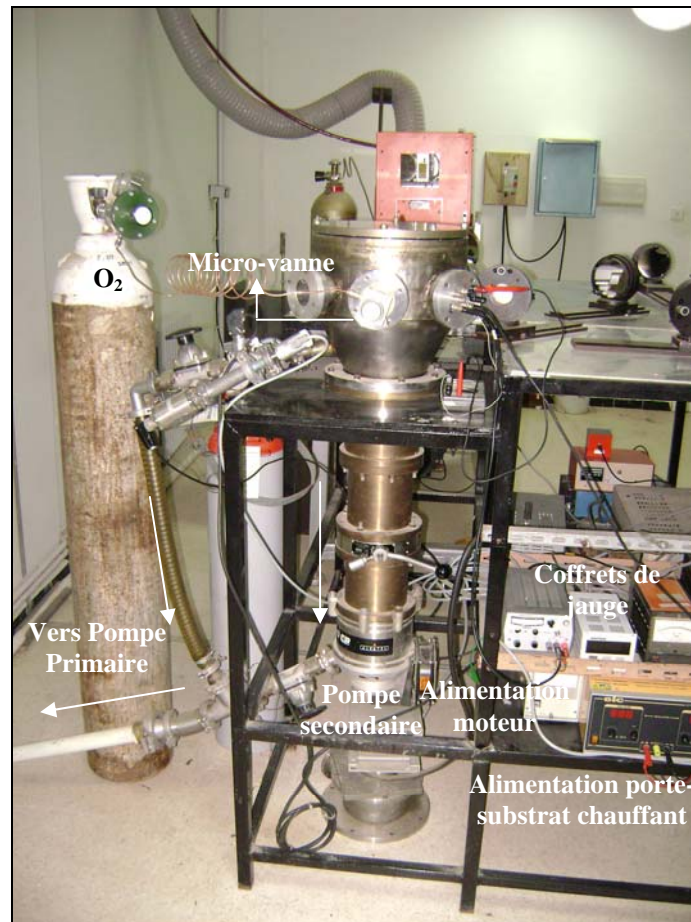


Figure II-5 : Le système à vide

II. Méthodes d'analyse plasma

La compréhension des différents phénomènes se passant dans les plasmas de dépôts ainsi que l'accès à des paramètres importants tels que : la densité du plasma, sa température, la dynamique des espèces le constituant, permettent une meilleure maîtrise du procédé de dépôt. L'intérêt essentiel de cette maîtrise est l'optimisation de la qualité cristalline, stœchiométrique, morphologique des couches déposées.

Plusieurs méthodes existent pour l'analyse des plasmas. Parmi ces méthodes nous citons :

- La spectroscopie d'émission et d'absorption résolues dans le temps.
- L'imagerie rapide.
- Les sondes électrostatiques.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé l'imagerie rapide et les sondes électrostatiques afin d'étudier la dynamique du plasma d'ablation sous vide et sous ambiance réactive d'oxygène dans le but d'une optimisation de la qualité des couches à déposer. Nous détaillons dans ce qui suit le principe de chaque méthode, son intérêt et ses limites. Les éléments utilisés ainsi que le principe de diagnostic pour chaque méthode sont schématisés sur la figure (II-6).

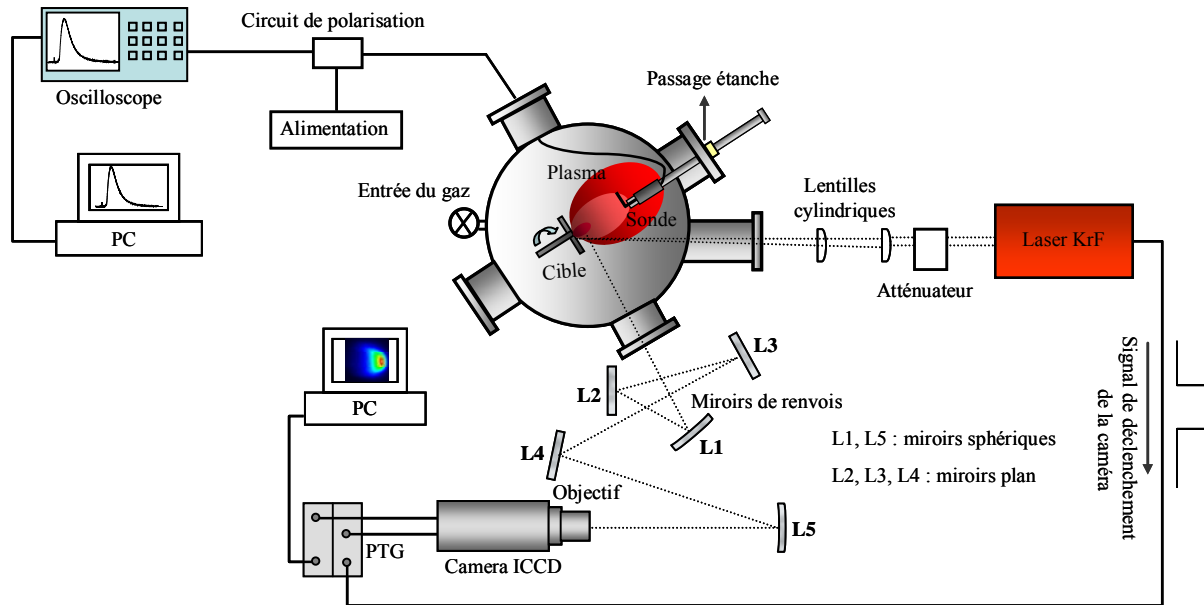


Figure II-6 : Schéma du dispositif expérimental

II.1. L'imagerie rapide

Dans les plasmas d'ablation laser, la température est de l'ordre de quelques eV [6]. Cela rend les espèces éjectées de la cible très émissives. En présence d'un gaz ambiant, cette émissivité est accentuée. Les espèces en contact avec les molécules du gaz sont réexcitées au moyen de collisions. Cela permet la visualisation du plasma et ainsi suivre son évolution spatio-temporelle (étudier sa dynamique). Cependant, l'expansion du plasma est très rapide. L'énergie des espèces ablatées est entre 10 et quelque 10^3 eV [7]. L'étude de la dynamique du plasma nécessite donc des moyens d'acquisition rapide. Parmi ces moyens l'imagerie rapide. Elle consiste à photographier le plasma à différents délais après le tir laser en utilisant une caméra CCD (charge coupled device) intensifiée. Cependant, un système d'imagerie est nécessaire pour réaliser de telles acquisitions.

Le système d'imagerie que nous avons utilisé est constitué d'un ensemble de miroirs dont le premier et le dernier sont sphériques, d'un objectif (76mm de focale, domaine spectrale : 350 – 800 nm) et d'une caméra ICCD avec son système de pilotage. L'ensemble miroirs-objectif permet de reproduire l'image du plasma sur la barrette CCD de la caméra. Cette dernière est une camera Princeton Instruments PI-MAX, avec 1024×256 pixels de 26 μm de côté. La surface de détection est donc 26.624×6.656 mm. Le détecteur est refroidi par effet PELTIER jusqu'à -20 °C pour diminuer le bruit électronique. La résolution temporelle minimale de la caméra est de 5 ns et sa réponse spectrale se situe dans la gamme 190 – 850 nm.

En ce qui concerne le système de pilotage, il est constitué d'un contrôleur St-133 et d'un générateur d'impulsion PTG (Programmable Timing Generator). Le contrôleur alimente le détecteur, assure son refroidissement et gère ses acquisitions. Le déclenchement de la caméra est assuré par le PTG. Ce dernier génère et transmet au détecteur une impulsion de tension -1000 Volts pendant une durée variant de 5 ns à 80 ms. Cette dernière est une porte d'intégration temporelle qui correspond à la durée d'intensification du signal électrique par le MCP (Micro Channel Plate electron intensifier) ou encore la durée d'acquisition du signal lumineux par la caméra. Le PTG permet aussi de retarder le déclenchement de la caméra par rapport à une référence temporelle permettant de réaliser des images du plasma à différents temps par rapport à cette référence et d'obtenir ainsi l'évolution temporelle de la forme, de l'intensité et surtout de la position du plasma. Dans notre cas, cette référence est le début de l'impulsion laser ou encore le début de l'interaction laser-cible. Pour ce faire, une synchronisation PTG-impulsion laser est nécessaire, elle est assurée par un signal électrique délivré par le bloc laser (fig. II-7). Ce signal permet de déclencher le PTG au moment de la génération de l'impulsion laser et ainsi lancer toute la procédure d'acquisition du signal. En faisant varier le retard de déclenchement de la caméra, il devient possible d'avoir une séquence temporelle de l'expansion du plasma. L'ensemble, caméra, contrôleur et générateur d'impulsion sont gérés par logiciel WinSpec.

L'imagerie rapide permet d'obtenir des informations sur la forme et la propagation du plasma dans deux dimensions de l'espace et d'avoir accès à la distribution angulaire des espèces excités ainsi qu'à leur vitesse d'expansion. En revanche, la technique ne permet pas de discriminer les espèces présentes dans le plasma; on observe un comportement global des

espèces excitées. La gamme spectrale détectée est le domaine spectral de l'objectif c'est-à-dire 350 – 800 nm.

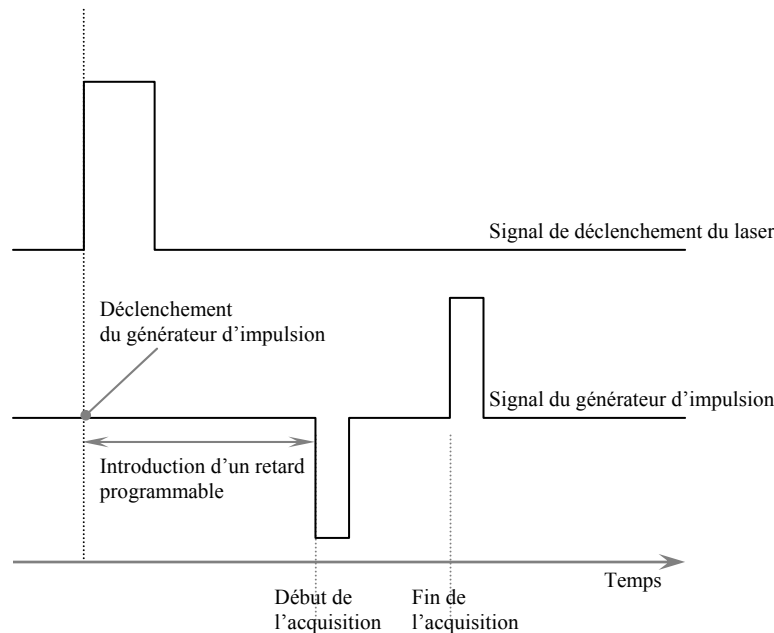


Figure II-7 : Signaux de synchronisation temporelle des différents éléments

Notons que l'erreur en temps est essentiellement déterminée par le temps d'acquisition des images (temps de pose). Celui-ci est variable et dépend de la luminosité du panache. Dans nos expériences, il varie entre 20ns, près de la cible à quelques 100ns à plus grande distance. C'est donc au voisinage de la cible que l'erreur relative est la plus importante.

L'erreur sur la position est due à deux facteurs :

- le positionnement de la cible au moment du tir.
- L'erreur « électronique » de lecture des capteurs CCD (blooming).

L'erreur de positionnement du point d'impact sur la cible est, à cause de la rotation de la cible, fait à une précision estimée à 0.5mm. Quand au « blooming », dû principalement à un excès d'éclairement sur les capteurs, son effet ne saurait dépasser une paire de pixel. L'erreur significative sur la position est donc estimée à 0.6mm.

II.2. Les sondes électrostatiques

Malgré que l'imagerie rapide soit un outil puissant pour l'étude du plasma d'ablation, elle reste limitée dans certain cas. D'abord, dans le cas d'une ablation sous vide, en s'éloignant de la cible, l'émission du plasma diminue considérablement. D'où la difficulté de suivre son évolution. En présence d'un gaz ce problème ne se pose pas. L'interaction plasma-gaz permet de réexciter les espèces ablatées. Cependant, limité par le champ de vision, la distance sur laquelle le plasma est visualisé ne peut dépasser quelques centimètres (environ 4 cm dans notre cas). Afin de surmonter ces difficultés d'autres moyens de diagnostic s'imposent. Parmi ces moyens les sondes électrostatiques qui permettent d'étudier le plasma dans sa composante électronique et surtout ionique. Cela est d'un grand intérêt étant donné qu'une corrélation entre la dynamique des ions et la qualité des couches déposées par ablation laser a été montrée [8].

On appelle une sonde électrostatique, ou encore sonde de Langmuir, un conducteur polarisé de petite dimension, plongé dans le plasma. Le courant collecté par la sonde sous différentes tensions contient des informations sur certains paramètres du plasma tel que la densité, la température et les fonctions de distribution. La courbe caractéristique typique du courant collecté (I_c) en fonction de la tension appliquée (V_a) d'une sonde est présentée sur la figure (II-8) où trois régions différentes sont à distinguer. L'interprétation de la caractéristique se fait comme suit [9]:

- $V_a = V_p$: il n'existe aucune différence de potentiel entre la sonde et le plasma. Ainsi donc V_p est le potentiel plasma. Dans ce cas, il n'y a ni accélération ni décélération des ions et des électrons. Le courant collecté est dû à la vitesse thermique des espèces. Étant donné leur faible masse, les électrons sont les principaux responsables du courant collecté. Si nous supposons que la distribution des vitesses est maxwellienne, alors le courant électronique dit de saturation est donné par :

$$I_{e,sat} = \frac{1}{4} n_e e S (8kT_e / \pi m_e)^{1/2} \quad (1)$$

où n_e , T_e , m_e et e sont la densité, la température, la masse et la charge électronique. S étant la surface de la sonde.

- $V_a > V_p$: cas de la région III, V_a étant positive par rapport au potentiel plasma, les ions sont repoussés et les électrons sont accélérés. Ces derniers sont collectés à partir d'une gaine électronique formée proche de la surface de la sonde.
- $V_a < V_p$: cas de la région II où le potentiel appliqué est négative par rapport au potentiel plasma. Ainsi, les électrons sont retardés et les ions sont accélérés. Les électrons de vitesses suffisantes peuvent atteindre la sonde et dans le cas d'une distribution maxwellienne leur courant est donné par :

$$I_e = I_{e,sat} \exp(-eV_\phi/kT_e) \quad (2)$$

où $V_\phi = V_p - V_a$ est le potentiel retardateur. Le courant électronique diminue avec V_a et s'il n'y avait aucune contribution des ions, la courbe du courant dans cette région serait une exponentielle. Lorsque V_a est suffisamment négative de tel manière que tout flux d'électrons excédant le flux d'ion est repoussé le courant collecté devient nul et le potentiel flottant V_f est atteint.

- Pour des valeurs V_a très négatives, cas de la région I, presque tous les électrons sont repoussés. Ainsi un courant de saturation ionique est atteint avec formation d'une gaine ionique autour de la sonde. L'expression du courant ionique de saturation est similaire à celle de l'expression (1) :

$$I_{i,sat} = \frac{1}{4} n_i e S (8kT_i / \pi m_i)^{1/2} \quad (3)$$

où n_i , T_i , et m_i sont la densité, la température et la masse ionique. Il est à remarquer que le courant ionique de saturation est très inférieur à celui du courant électronique du fait de la masse bien supérieure des ions.

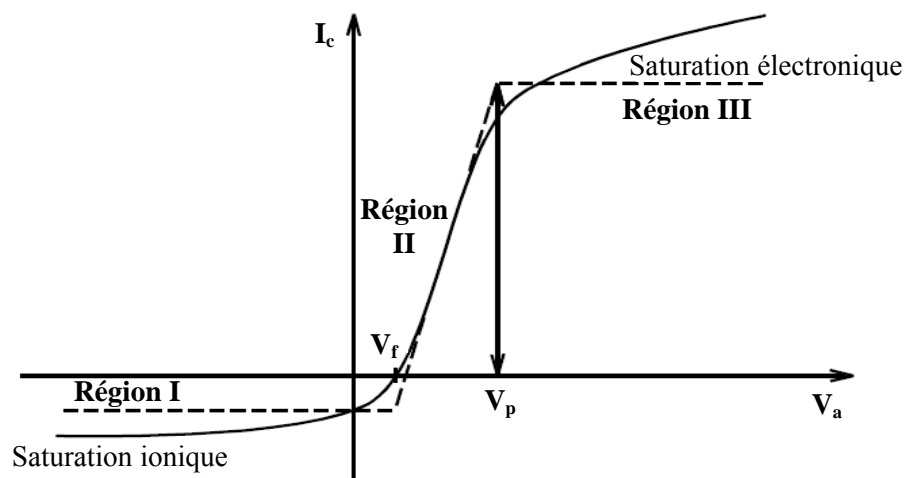


Figure II-8 : Courbe caractéristique d'une sonde électrostatique, montrant la courbe idéale (ligne pointillée) et la courbe typique (ligne solide).

Notons que dans les régions I et III plus la tension appliquée est négative ou positive respectivement, plus la gaine s'élargie, augmentant le courant ionique ou électronique collecté par la sonde. Il en résulte que le courant ne se sature pas vraiment dans ces deux régions, mais augmente continuellement.

De la discussion précédente il s'ensuit que la température ainsi que la densité électronique peuvent être déduites. En effet, dans la région II le logarithme du courant électronique, $\ln(I_e)$ (pratiquement identique à $\ln(I_{total})$), varie linéairement avec la tension V_a . De la pente correspondante, $e/k_B T_e$, on peut déduire la température électronique. T_e étant connue, la densité électronique est calculée à partir de la relation (1).

Toutes les expressions précédentes sont uniquement valables dans le cas d'une gaine non-collisionnelle. Cela est vérifié dans le cas où le libre parcours moyen est très grand devant les dimensions de la gaine qui sont définies par la longueur de Debye. Cette quantité est inversement proportionnelle à la racine carrée de la densité du plasma et proportionnelle à la racine carrée de l'énergie des électrons ou des ions.

Dans le cas des plasmas dynamiques comme ceux générés par ablation laser, à l'agitation thermique se rajoute une vitesse cinétique qui est de l'ordre de 10^4 ms^{-1} pour les ions. Cette vitesse est largement supérieure à la vitesse thermique. Dans notre cas pour une température de 10^4 K , la vitesse thermique des ions se situe autour de 10^3 ms^{-1} . Ainsi nous pouvons conclure que le mouvement des ions est donc pratiquement déterminé par le phénomène d'expansion.

Les sondes électrostatiques sont largement utilisées en temps de vol dans les expériences d'ablation laser [10-14]. Celle que nous avons utilisée est une sonde cylindrique similaire à celle utilisée dans la référence [15]. Elle se compose d'un fil en Tungstène enrobé d'isolant. La partie apparente de la sonde est de 4 mm de longueur et 0.4 mm de diamètre. Dans le but de collecter uniquement les ions, la tension de polarisation appliquée à la sonde à travers une résistance de $390 \text{ K}\Omega$ est de -35 V correspondant à la tension de saturation ionique. Elle est maintenue en utilisant un condensateur de $1.5 \mu\text{F}$. Le signal de la sonde est collecté à travers une résistance de 50Ω en utilisant un oscilloscope digital (Tektronix TDS3032) ayant une bande passante de 300 MHz . Ensuite, via une interface, le signal est mémorisé sur PC. L'oscilloscope est déclenché par le signal photoélectrique généré par

l'émission du plasma. Ce signal a été pris comme référence temporelle ($t = 0$). En effet, la détection de ce signal coïncide avec la création du plasma. Notons que les éléments composants le circuit électrique de la sonde sont choisis de telle façon que le temps de charge du condensateur soit plus petit que le temps séparant deux tirs successifs, et que le temps de décharge soit plus grand que la durée du signal collecté. La figure (II-9) montre le principe d'utilisation d'une sonde électrostatique.

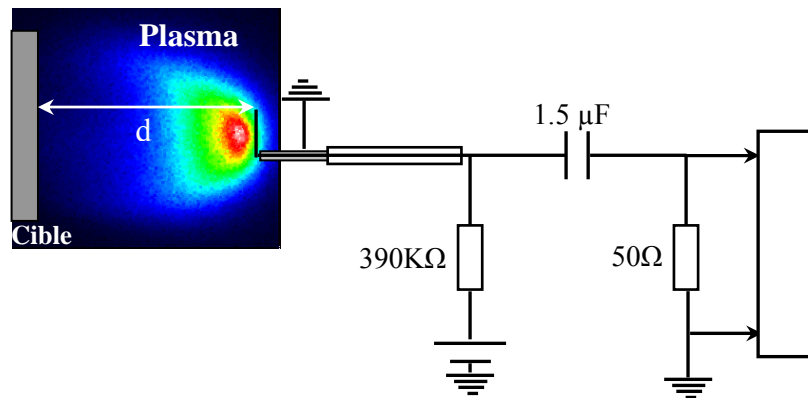


Figure II-9 : Sonde électrostatique et circuit de polarisation

Dans le cas d'un plasma en expansion, la sonde de Langmuir peut aussi être utilisée en mode temps de vol pour étudier la dynamique des ions du plasma. La sonde étant montée sur une tige métallique qui permet son déplacement le long de la normale à la surface de la cible, une série de mesure du signal ionique est possible à différentes distances. Ainsi donc des courbes du genre distance-temps sont accessibles. Le temps ici peut être le temps d'arrivée des ions les plus rapides (t_n), ceux se trouvant sur le front du plasma, ou encore le temps d'arrivée du maximum du signal (t_p). Un signal ionique typique est présenté sur la figure (II-10).

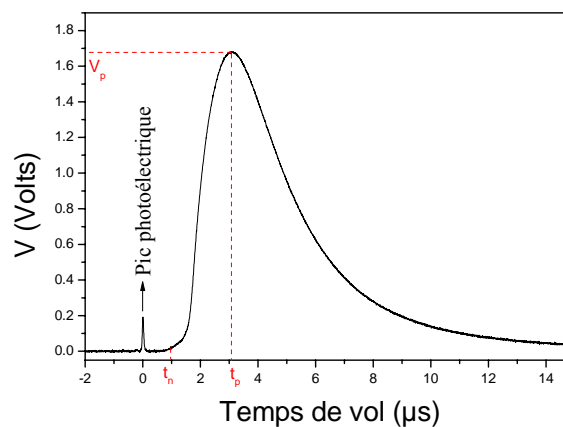


Figure II-10 : Signal ionique typique

III. Microscopie Electronique à Balayage: Imagerie et analyse EDS

Vu que la résolution d'un microscope dépend de la longueur d'onde du rayonnement utilisé, il est donc nécessaire d'utiliser des rayonnements de longueur d'onde beaucoup plus petite que celle de la lumière visible. Cela est possible avec des faisceaux d'électrons où la longueur d'onde est contrôlable par l'énergie cinétique des électrons. Le principe de fonctionnement du MEB est représenté sur la figure (II-11).

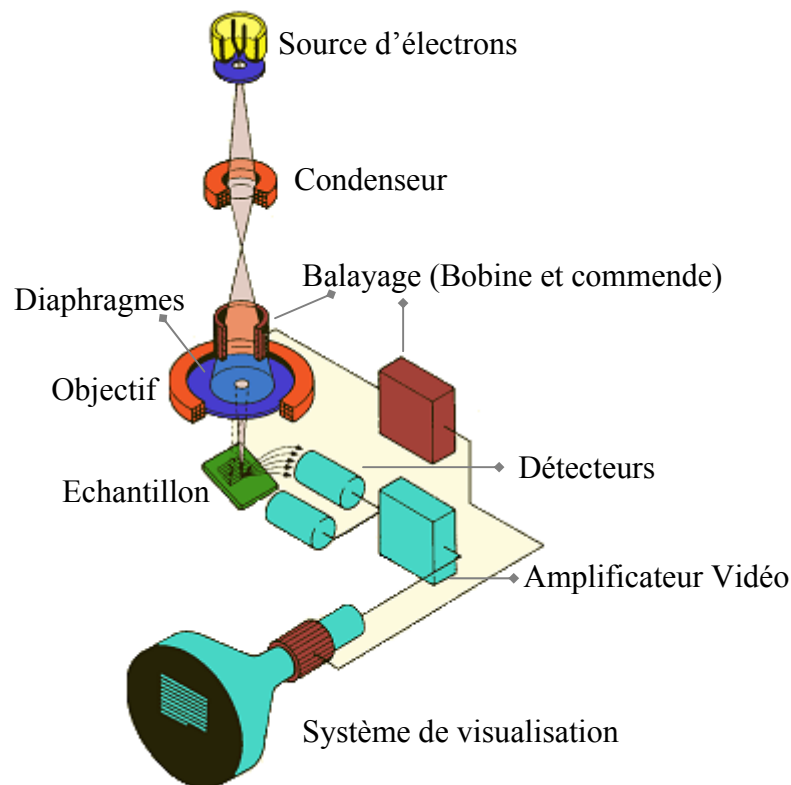


Figure II-11 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon, après avoir subi un traitement dans le but d'atteindre de forte résolution, pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction » (Fig. II.12). L'interaction entre le

faisceau d'électrons et l'échantillon à analyser produit tout un spectre de rayonnements et de particules : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Une fois détecté, Chaque type de particules ou rayonnements apporte différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon [16].

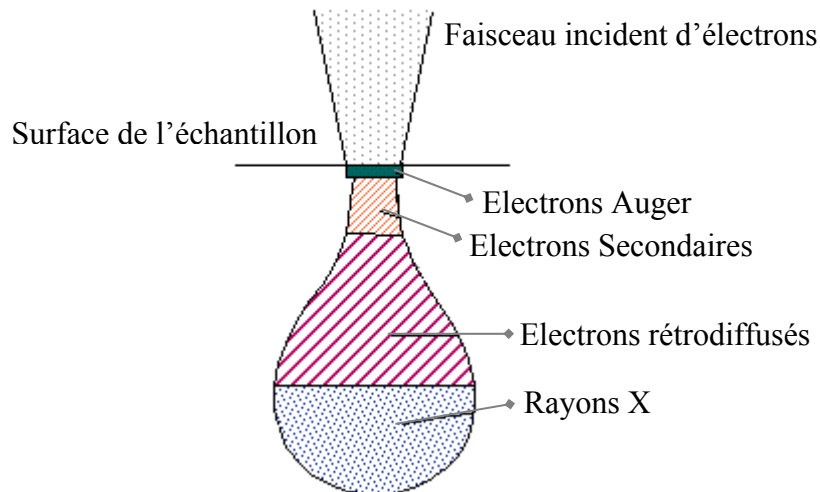


Figure II-12 : Poire d'interaction électrons primaire-échantillon.

Les électrons secondaires sont des électrons émis à partir des couches superficielles proches de la surface. Leur origine vient de l'interaction inélastique entre les électrons primaires et les électrons faiblement liés de l'échantillon. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nm. Les électrons secondaires émis en chaque point sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. Ainsi en balayant le faisceau sur l'échantillon, il est possible d'obtenir une cartographie de la zone balayée (correspondance entre l'intensité du signal et la brillance de l'image).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Leur énergie peut atteindre

les 30 KeV et ils peuvent être émis à une profondeur plus importante que celle des électrons secondaires (100 à 200 nm). Vu qu'ils sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, les électrons rétrodiffusées permettront de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra aussi une analyse qualitative. En effet, les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Ainsi les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase.

Lorsqu'un électron des couches profondes des atomes est éjecté sous l'effet d'un électron primaire, l'atome va se trouver dans un état excité. Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X où peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur. Les deux signaux correspondent à des différences d'énergie bien définies entre deux ou plusieurs niveaux électroniques sur un atome et contiennent par conséquent une signature atomique caractéristique. L'analyse des rayons X et des électrons Auger permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon. En plus de cette dernière, les électrons Auger permettent d'avoir une information sur le type de liaison chimique.

L'une des manières d'analyse du spectre d'un rayonnement X est l'analyse dispersive en énergie (EDS). Cette méthode donne la possibilité de réaliser des analyses élémentaires, qui peuvent être qualitatives (identifications des éléments présents dans le matériau) ou quantitatives (pourcentage atomique et/ou massique de chaque élément) (voir fig. II-13). Dans ce cas les photons X sont captés par un détecteur solide (un semi-conducteur), refroidi à l'azote liquide dans le but de minimiser la conductivité électrique du détecteur et réduire au maximum le bruit de la chaîne d'acquisition. Les photons X provoquent la création de paires électrons-trous libres qui migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. Ainsi, un comptage des photons incidents selon leur énergie est possible. Le signal est collecté sur plusieurs canaux à la fois: on analyse toutes les énergies en même temps. L'interprétation des spectres est facilitée par une base de donnée qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit. Par ailleurs, l'intensité des raies

peut être reliée à la concentration de l'élément considéré après avoir effectué auparavant des références de composition connue. L'erreur relative généralement admise lors de la quantification est de 5 %.

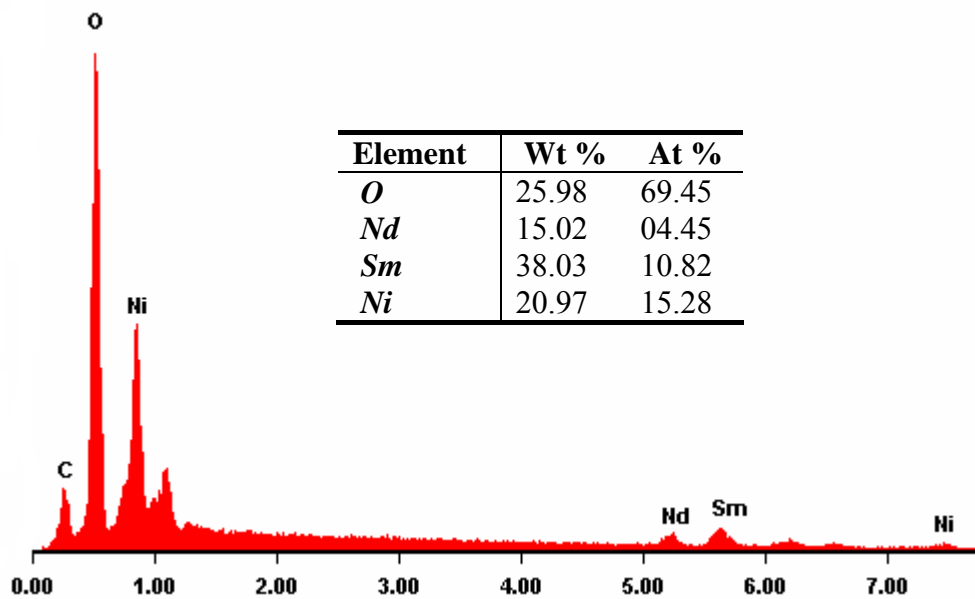


Figure II-13 : Exemple d'une analyse EDS.

Notons que la surface froide du détecteur doit être maintenue en permanence sous un bon vide pour limiter les pertes thermiques et éviter la condensation de vapeurs. Le plus souvent, la diode est montée dans une enceinte sous vide scellée et séparée du vide du microscope par une fenêtre (fig. II.14). Cette dernière doit rester transparente aux photons X : elle peut être en béryllium (permettant la détection des éléments à partir du sodium, le béryllium étant très absorbant des RX de faible énergie) ou en polymère ultramine (permettant la détection à partir du bore). Cependant la quantification des éléments légers reste délicate. C'est pour cette raison que la quantification de l'oxygène par exemple se fait à titre indicatif [17-19].

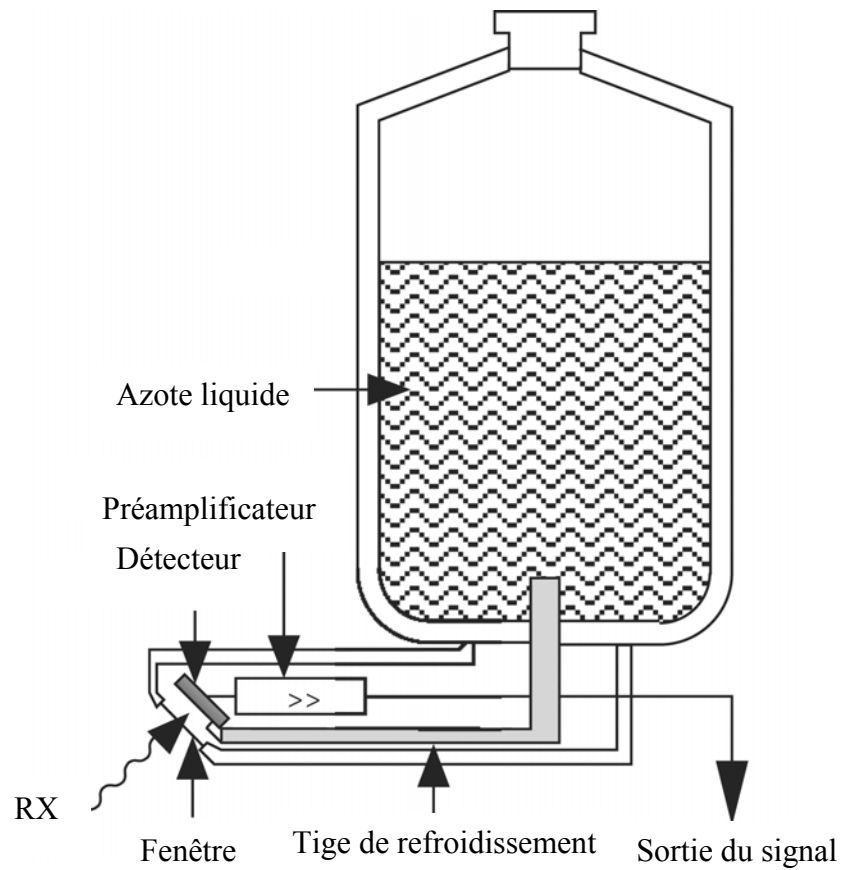


Figure II.14 : Schéma de principe du détecteur EDS.

Le MEB que nous avons utilisé est un Jeol JSM-6360LV avec les performances suivantes [20]:

- Résolution : jusqu'à 3 nm.
- Grossissement : jusqu'à 300,000×

Le détecteur EDS est un Si (Li) avec une fenêtrage ultrafine en saphir de la compagnie EDAX. Cela offre une performance pour la détection des éléments légers jusqu'au Béryllium ($Z = 4$).

Bibliographie du chapitre II

- [1] W. T. Silvest, Laser Fundamentals, Cambridge University (1996).
- [2] Orazio Svelto, Principles of Lasers, Plenum Press, New York (1998).
- [3] B.B. Chrisey, G.K. Hubler (Eds.), Pulsed laser deposition of thin films, John Wiley and Sons, New York (1994).
- [4] J. A. Alonso, A. Munoz, A. Largeteau, G. Demazeau, J. Phys. : Condens. Matter **16**, S 1277 (2004).
- [5] A. Giardini Guidoni, A. Mele, T.M. Di Palma, C. Flamini, S. Orlando, R. Teghil, Thin Solid Films, **295**, 77 (1997).
- [6] J. Schou, S. Amoruso, J.G. Lunney, dans Laser Ablation and its Applications, ed. Claud Phipps, Springer, New York (2007).
- [7] D. Bauerle, Laser Processing and Chemistry, third edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000).
- [8] H.S. Kwok, H.S. Kim, D.H. Kim, W.P. Shen, X.W. Sun, R.F. Xiao, Appl. Surf. Sci. **109/110** (1997).
- [9] B. E. Cherrington, Plasma Chemistry and Plasma Processing, **2** (1982).
- [10] T.N. Hansen, J. Shou, J.G. Lunney, Appl. Surf. Sci. **138-139** (1999).
- [11] S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou, Physical Review E, **69** (2004).
- [12] S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou, Appl. Surf. Sci. **248** (2005).
- [13] S. Amoruso, R. Bruzzese, R. Velotta, N. Spinelli, M. Vitiello, X. Wang, Appl. Surf. Sci. **248** (2005).
- [14] J.G. Lunney, B. Doggett, Y. Kaufman, Journal of Physics, **59** (2007).
- [15] I. Weaver, G. W. Martin, W. G. Graham, T. Morrow and C. L. S. Lewis, Review of Scientific Instruments, **70** (1999).
- [16] Encyclopedia of materials Characterization, C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, Manning Publication Co, by Butxetworch-Heinemann, a division of Reed Publishing (USA) Inc. (1992).
- [17] N. R. C. Raju, K. J. Kumar, A. Subrahmanyam, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 135411 (2009).
- [18] Y. Yin, L. Hang, S. Zhang, X.L. Bui, Thin Solid Films **515**, 2829 (2007).
- [19] A.A. Bosak, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, I.E. Graboy, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, H.W. Zandbergen, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **211**, 61 (2000).

[20] Catalogue d'instruction du microscope électronique à balayage Jeol JSM-6360LV.

Chapitre III : Résultats et discussion

Comme nous avons montré dans le premier chapitre, l'ablation laser est une technique puissante de dépôt de couches minces d'oxydes complexes. Cependant une optimisation des différents paramètres est nécessaire. Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre étude consacrée principalement à l'optimisation des paramètres de dépôt à travers, d'abord la détermination de l'intervalle de la fluence laser à utiliser. Ensuite l'étude de la dynamique du plasma sous vide et sous ambiance d'oxygène dans le but de déterminer les couples (d, P) optimaux. Simultanément, nous discutons la validité des modèles régissant de la dynamique du plasma sous ambiance d'un gaz, précédemment discutés dans le chapitre I. Enfin nous présentons nos résultats concernant la corrélation entre les propriétés des couches déposées (stœchiométrie et morphologie) et la dynamique du plasma.

I. Optimisation de la fluence laser

L'objectif de ce travail est de déterminer l'intervalle de fluence à utiliser. En effet, à partir de l'étude faite dans le premier chapitre, la fluence laser doit dépasser un certain seuil pour qu'une ablation appréciable et une évaporation congruente se produisent. Par contre, elle ne doit pas dépasser un certain seuil qui favoriserait l'éjection de particules micrométriques généralement observées sur la surface des couches déposées à forte fluence.

Afin de déterminer le seuil d'ablation et de s'assurer d'une évaporation congruente de tous les éléments de notre cible, cette dernière a été irradiée sous vide à différentes fluences laser, de 0.66 à 2.66 Jcm⁻². Aux mêmes fluences, des couches ont été déposées sur des substrats en silicium monocristallin Si (100) poli-optique nettoyés préalablement dans des bains à ultrasons chronologiquement avec du trichloréthylène, de l'acétone, du méthanol, de l'eau distillée et finalement au fluore d'hydrogène (HF) pour éliminer la couche de l'oxyde native du silicium. La distance cible-substrat a été fixée à 4 cm. Le temps de dépôt ainsi que la fréquence laser ont été maintenus à 15 mn et 10 Hz respectivement. Une microbalance a été utilisée pour déterminer la masse ablatée en pesant la cible avant et après irradiation. La stœchiométrie ainsi que la morphologie ont été étudiés par analyse EDS et imagerie MEB respectivement.

La figure (III-1) montre l'évolution de la masse ablatée par impulsion laser en fonction de la fluence laser. Elle montre l'existence d'un seuil d'ablation estimé à 0.5 Jcm^{-2} (extrapolation de la droite). Au dessus de ce seuil, la masse ablatée augmente linéairement avec la fluence laser. Le même constat a été fait par Span et al. et ce, à basse fluence ainsi que Khodan et al. lors de l'ablation d'une cible de LaSrCoO_3 et SrTiO_3 respectivement [1, 2]. Cette linéarité montre que les effets thermiques lors de l'ablation sont prépondérants. Cela veut dire qu'une forte densité d'électrons libres est créée dans le volume affecté par l'irradiation. Dans ce cas, un isolant ou un semi-conducteur peut avoir un comportement d'un métal. Dans notre cas cela est plausible vu que l'énergie du photon d'un laser KrF est de 5 eV qui est supérieure ou égale aux énergies du gap de la plupart des oxydes [3]. Ainsi, une forte absorption de l'énergie laser est attendue favorisant le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Cette forte absorption nous amène au cas de $\delta \ll \delta_{th}$ où la relation (4) du chapitre I est valable.

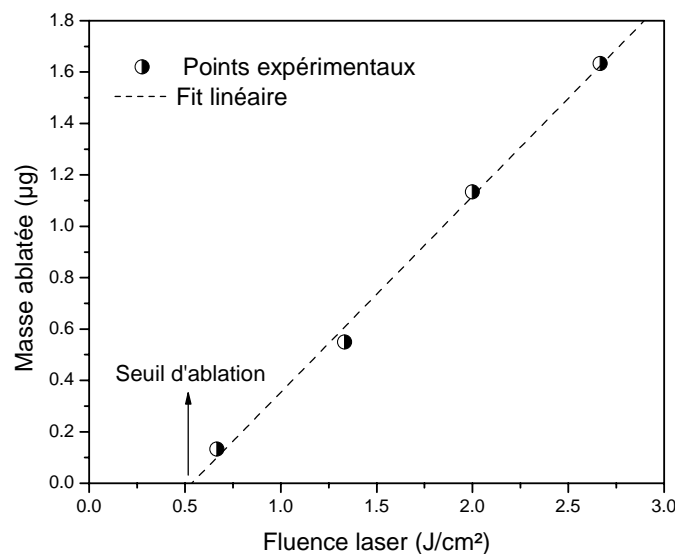


Figure III-1 : Masse ablatée par impulsion laser en fonction de la fluence laser.

L'effet de la fluence laser sur la stœchiométrie des couches déposées est présenté sur la figure (III-2). Pour les cations, il est bien clair que dans la gamme des fluences utilisées une évaporation congruente a eu lieu pour les fluences supérieures à 1 Jcm^{-2} . Par conséquent, une des conditions de stabilité de la phase RNiO_3 en l'occurrence $[\text{Sm}] + [\text{Nd}] = [\text{Ni}]$ est satisfaite dans ce cas. Par contre à 1 Jcm^{-2} , la couche déposée est riche en nickel (Ni). En effet, pour des fluences proche du seuil d'ablation, une évaporation thermique sélective dépendante de la

température de fusion des éléments de la cible est plausible [4]. Ainsi, le résultat que nous avons trouvé à 1 Jcm^{-2} était attendu vu que dans notre cas la température de fusion des oxydes constituant notre cible est différente. Celle du NiO est de $1955 \text{ }^\circ\text{C}$, est donc plus faible que celle des autres oxydes, le Sm_2O_3 et le Nd_2O_3 dont la température de fusion est de 2269 et $2233 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement [5] (nous supposons que durant le processus d'interaction laser-cible les hydroxydes de terre rare se transforment rapidement en oxydes de terre rare avant leur évaporation et donc l'interaction se fait principalement avec ses derniers). Concernant le taux d'oxygène, une forte déviation par rapport à la cible est à remarquer. Cependant, en augmentant la fluence, le taux d'oxygène dans les couches augmente. D'après Acquaviva et al. [6] il existe une distribution angulaire des éléments ablatés, dépendante de la masse. Les éléments légers ont tendance à s'écarter du centre du plasma à cause des collisions. Ce phénomène est cependant réduit à haute fluence. Cela justifie bien nos résultats vu que la différence de masse entre les différents cations et l'oxygène est très importante.

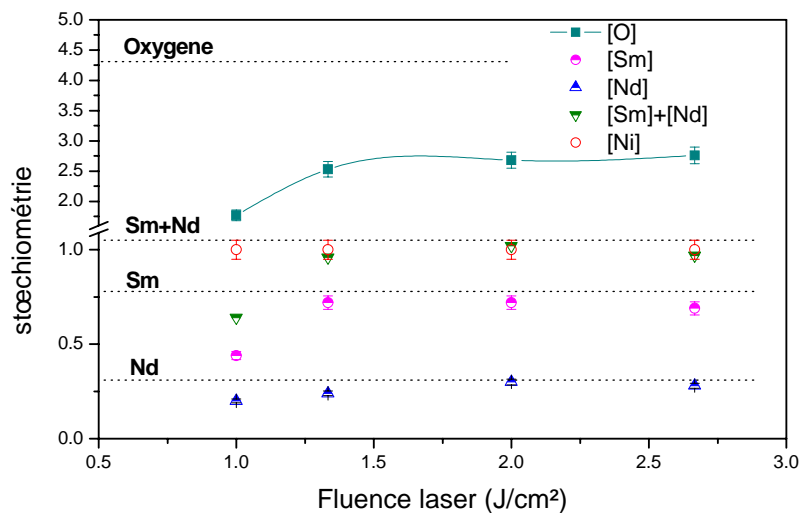


Figure III-2 : Stœchiométrie des couches déposées à différentes fluences laser. Les lignes en pointillées représentent la stœchiométrie de la cible. La concentration des éléments déposés est normalisée par rapport à celle du Nickel.

La morphologie de la surface des couches déposées en fonction de la fluence est présentée sur la figure (III-3). Il apparaît bien qu'au delà d'une fluence de 2 Jcm^{-2} la surface des couches déposées est largement contaminée par des particules (gouttelettes et débris) de différentes tailles. Ainsi, cette fluence peut être considérée comme un seuil supérieur, à ne pas dépasser.

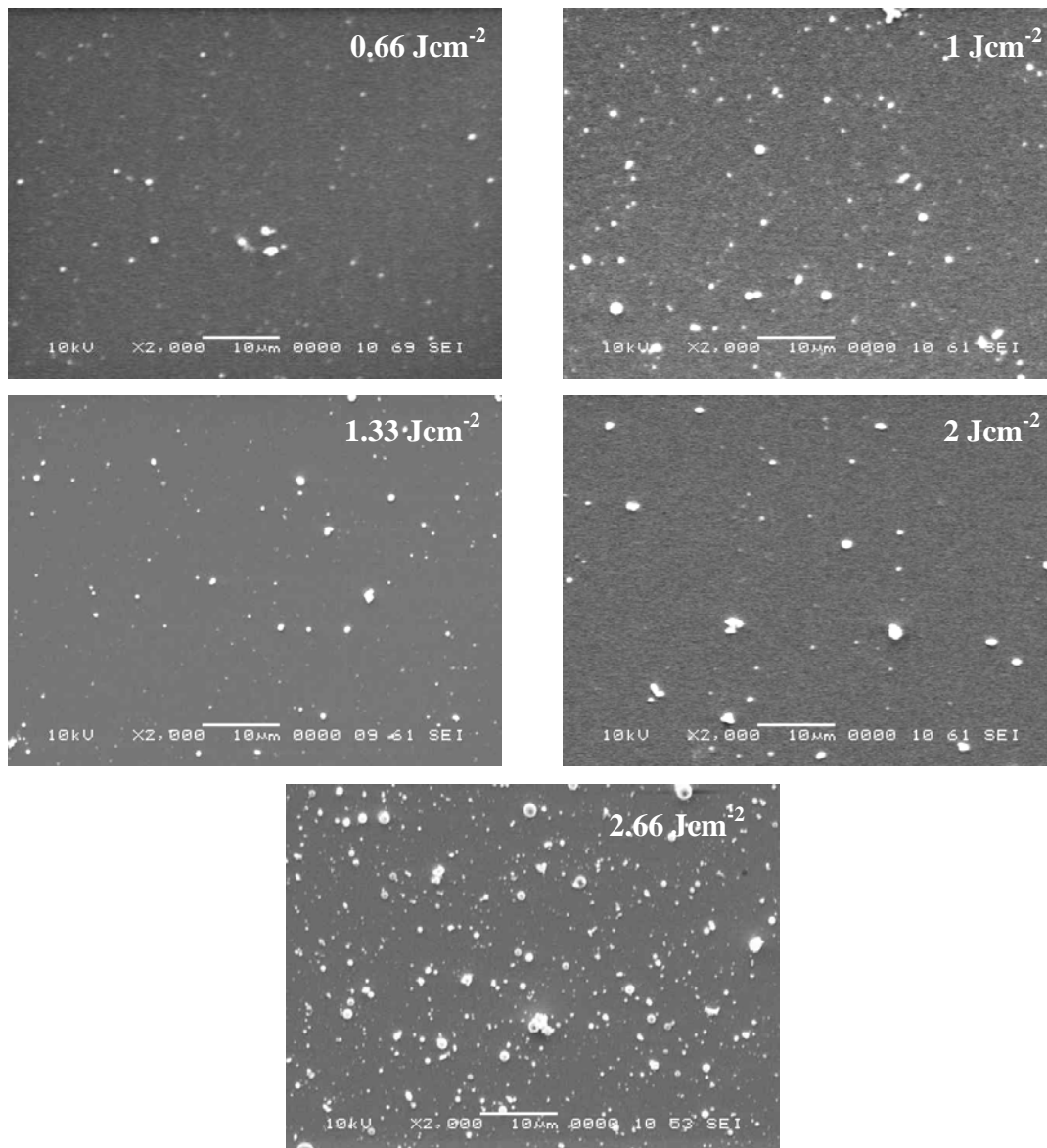
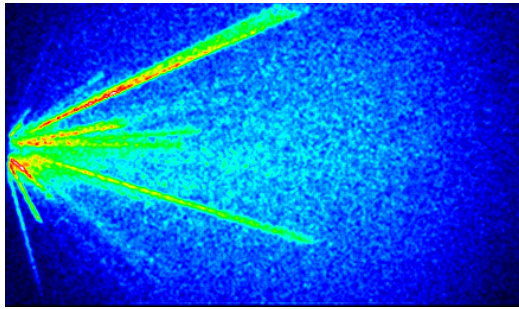
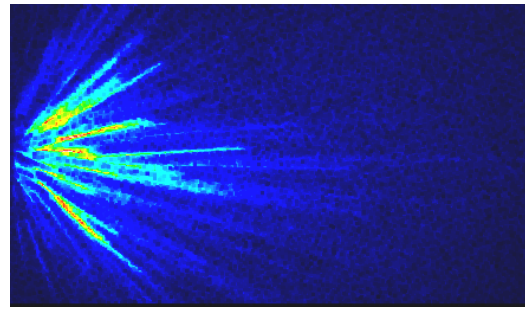
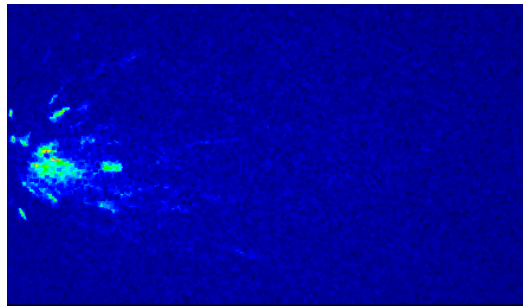


Figure III-3 : Etat de surface des couches déposées à différentes fluences laser

Pour mieux illustrer l'origine des particules précédentes, l'imagerie rapide a été utilisée pour les visualiser en phase vapeur. Nous présentons sur la figure (III-4) les images que nous avons obtenues à une fluence de 2.66 Jcm⁻² à différents temps après l'impulsion laser et à différents temps d'exposition de la caméra ICCD.

t: 100 μ s Temps d'exposition : 5 mst: 500 μ s Temps d'exposition : 5 mst: 500 μ s Temps d'exposition: 1 ms**Figure III-4: Images des particules éjectées de la surface de la cible.**

Dans le but de savoir l'effet de la fluence laser sur la compacité des couches déposées, nous avons effectué une mesure de densité en supposant que le dépôt est homogène. Ainsi, l'épaisseur et la masse des couches précédemment décrites ont été mesurées respectivement par profilomètre et en pesant le substrat avant et après dépôt. Le résultat trouvé (fig. III-5) montre qu'en augmentant la fluence, la densité augmente jusqu'à atteindre un plateau qui se situe autour de 7 g/cm^3 pour les fluences $\geq 1.33 \text{ Jcm}^{-2}$.

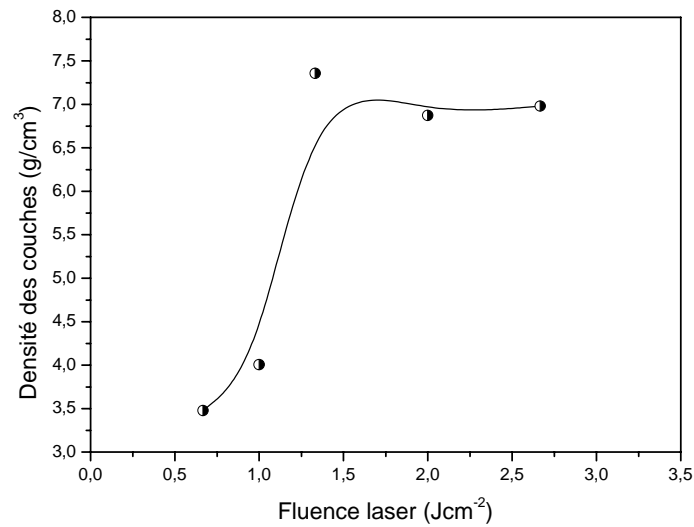


Figure III-5: densité des couches déposées sous vide à différentes fluences laser

A partir de l'étude précédente, il apparaît que la fluence laser doit se situer dans l'intervalle $1.33 - 2 \text{ Jcm}^{-2}$ (la fluence ne doit pas être proche de 1 Jcm^{-2} , ni trop éloignée de 2 Jcm^{-2}). Mais nous avons dit dans le chapitre I que l'énergie des espèces ablatées ne doit pas dépasser un certain seuil se situant entre 50 et 100 eV. Vu que les ions sont les espèces les plus énergétiques, il serait intéressant d'étudier leur énergie en fonction de la fluence laser. Pour ce faire, le collecteur décrit au chapitre II a été utilisé pour collecter les ions. Une tension de polarisation a été maintenue à (-35V) correspondant à la tension de saturation. Des signaux typiques sont présentés sur la figure (III-6).

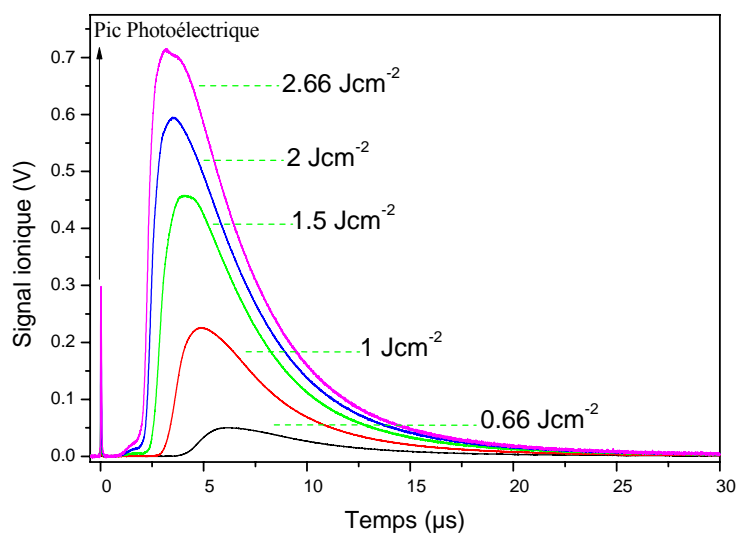


Figure III-6 : Signaux du collecteur à 8 cm de la cible et à différentes fluences laser.

La figure (III-7) montre l'évolution de la vitesse au pic (la plus probable) et celle du front ionique considéré à 10% du maximum du signal ionique. Les deux vitesses augmentent en augmentant la fluence laser.

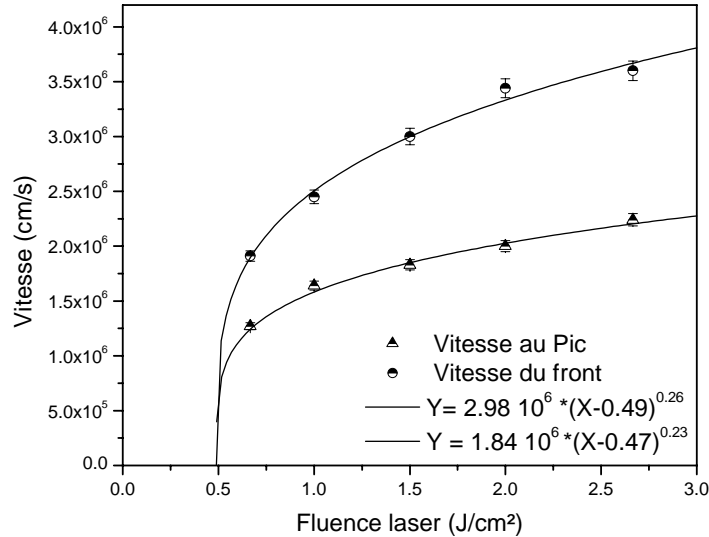


Figure III-7 : Vitesse des ions en fonction de la fluence laser.

A partir des courbes de la figure (III-7), une estimation du seuil d'ablation est possible. En effet d'après la référence [2], la vitesse des ions (v) en fonction de la fluence laser (F) et la fluence seuil (F_s) est donnée par : $v = a(\Phi - \Phi_{th})^n$ où a et n sont des constantes. En approximant par la fonction précédente les deux courbes de la figure (III-7), nous avons estimé le seuil d'ablation à $\sim 0.5 \text{ Jcm}^{-2}$. Ce résultat est en très bon accord avec le seuil estimé par la mesure de la masse ablatée.

La mobilité des espèces éjectés dépend du rapport [charge (q)/masse (m)]. Dans notre cas, l'élément le plus léger est l'oxygène. Par contre son potentiel d'ionisation (voir tableau 1) est plus de deux fois plus élevé que celui du samarium ou du néodyme, qui sont les éléments les plus lourds. Ainsi, en plus des ions de l'oxygène, il est plausible de trouver des ions de ces deux derniers éléments et même des ions du nickel sur le front du plasma (l'effet de charge peut compenser celui de la masse). Par conséquent, pour calculer l'énergie cinétique des ions nous avons pris la vitesse au pic et celle du front et nous avons considéré que le maximum du signal ionique et le front du plasma sont composés des différents ions d'éléments éjectés. Les énergies cinétiques ainsi calculées sont présentées sur la figure (III-8).

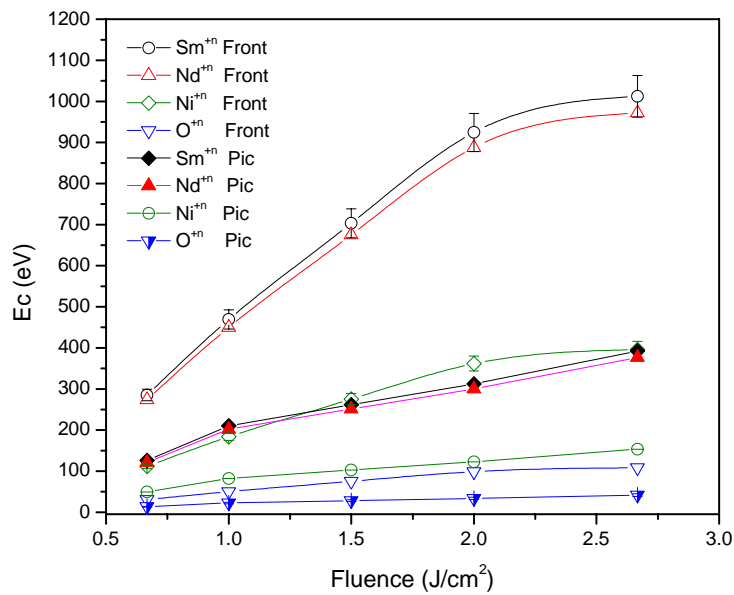


Figure III-8 : Energie cinétique des ions en fonction de la fluence laser.

De la figure (III-8), il apparaît que les énergies cinétiques des ions sont trop élevées. Pour les ions de S_m et N_d , cela reste vrai même pour des fluences proches de la fluence seuil. Cela favorisera l'implantation et la re-pulvérisation comme indiqué précédemment. Mais comme une forte perte d'oxygène a été observée sur les couches déposées sous vide, une ablation sous ambiance d'oxygène est nécessaire. Ainsi, en plus de l'oxygénation des couches déposées, l'oxygène ambiant permettra de contrôler la vitesse des espèces ablatées. En conséquence, l'intervalle de fluence indiqué précédemment reste valable.

Atome	O	Ni	Sm	Nd
1 ^{ère} ionisation	13.6	7.63	5.64	5.52
2 ^{ème} ionisation	35.12	18	11	10.72

Tableau 1 : Energie d'ionisation des différents éléments de la cible (www.nist.gov).

Notons que la saturation observée sur l'énergie cinétique des espèces peut être attribuée à deux effets qui se conjuguent :

- La variation du coefficient d'absorption collisionnelle qui passe d'une dépendance en $T^{-0.5}$ à faible intensité à une dépendance en $T^{-3/2}$ à plus haute intensité (Chap. I).

- La saturation du taux de masse ablatée du fait de la pression de vapeur. Quoique cet effet n'apparaît pas au vu des résultats de la courbe III.1.

II. Etude du plasma par imagerie rapide

L'objectif principal de cette étude [7] est de déterminer les distances d'arrêt du plasma en étudiant sa dynamique à différentes fluences laser et à différentes pressions d'oxygène. Simultanément, nous vérifierons la validité des modèles proposés dans la littérature pour expliquer l'effet du gaz sur la dynamique du plasma. Nous étudierons aussi les différents phénomènes qui vont apparaître.

Les images typiques présentant l'évolution temporelle du plasma à 2 Jcm^{-2} , sous vide et sous ambiance d'oxygène et ce pour cinq pressions typiques sont illustrées sur la figure (III-9). Le nombre d'accumulation, le gain de la caméra ICCD ainsi que le temps d'exposition sont ajustés pour chaque image pour compenser la réduction de l'intensité du panache plasma durant l'expansion. La position de la surface de la cible est localisée à la limite haute de chaque image. Les différentes couleurs montrent l'échelle de l'intensité d'émission; on passe du blanc au noir de l'émission la plus élevée à la plus faible. Les dimensions du plasma longitudinales (position du front par rapport à la surface de la cible) et latérales, ont été prises à 10 % du maximum d'intensité.

En premier lieu, les images montrent que l'expansion du plasma sous vide et à faible pression est libre. En augmentant la pression, l'expansion est fortement affectée par l'interaction plasma-gaz. Comme c'est montré sur la figure (III-9), l'expansion du plasma est progressivement ralentie, et les effets suivants sont clairement remarquables :

- Le confinement spatial du plasma et la formation d'un front de contact.
- Le double découplage du plasma en une composante rapide et une autre lente à des temps dépendants de la pression.
- L'arrêt du plasma et la transition vers un régime de diffusion à des temps grands et haute pression.

- L'apparition d'un aiguillage du plasma à 0.5 et 1 mbar de pression. Cela suppose que des espèces ioniques très énergétiques sont éjectées près de la normale à la surface de la cible [8].

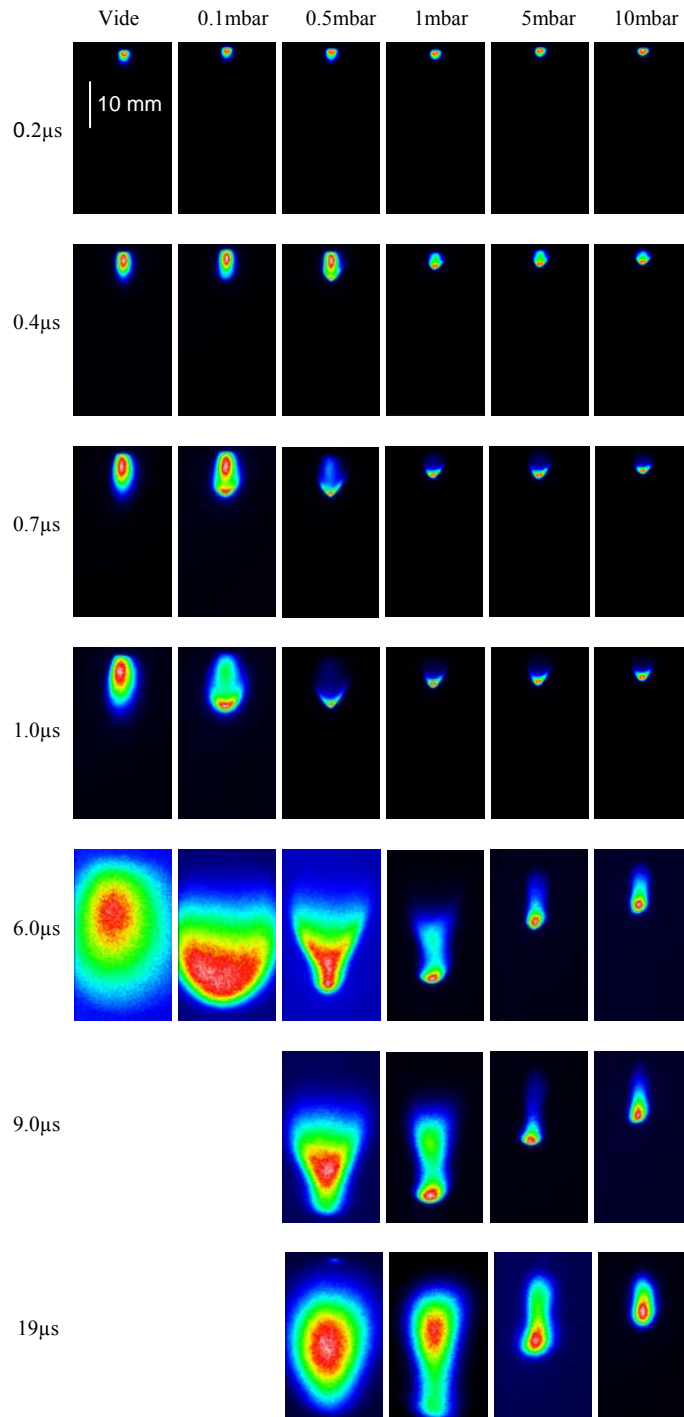


Figure III-9 : Evolution temporelle du plasma lumineux à 2 Jcm^{-2} , sous vide et sous une pression d'oxygène de 0.1, 0.5, 1, 5 et 10 mbar.

II.1. Expansion monodimensionnelle et confinement du plasma

L'aspect monodimensionnel de l'expansion du plasma est bien apparent sur les images aux premiers instants. Cet effet est plus apparent sous vide et à faible pression. Pour le mettre en évidence, nous présentons sur la figure (III-10-a) l'évolution des dimensions latérales du plasma sous vide, à 0.2 et 1 mbar de pression aux premiers instants de l'expansion. Nous remarquons que jusqu'à 240 ns, la largeur du plasma qui est de 3 mm reste presque constante indépendamment de la pression. Cette largeur est exactement celle de la surface d'impact. Nous constatons aussi qu'en augmentant la pression, la largeur du plasma augmente. Cela est dû au fait qu'en augmentant la pression, l'interaction espèces éjectées-gaz commence plus près de la cible. Ainsi, les espèces se trouvant sur le front latéral sont plus facilement réexcitées à forte pression et le plasma apparaît par conséquent plus large.

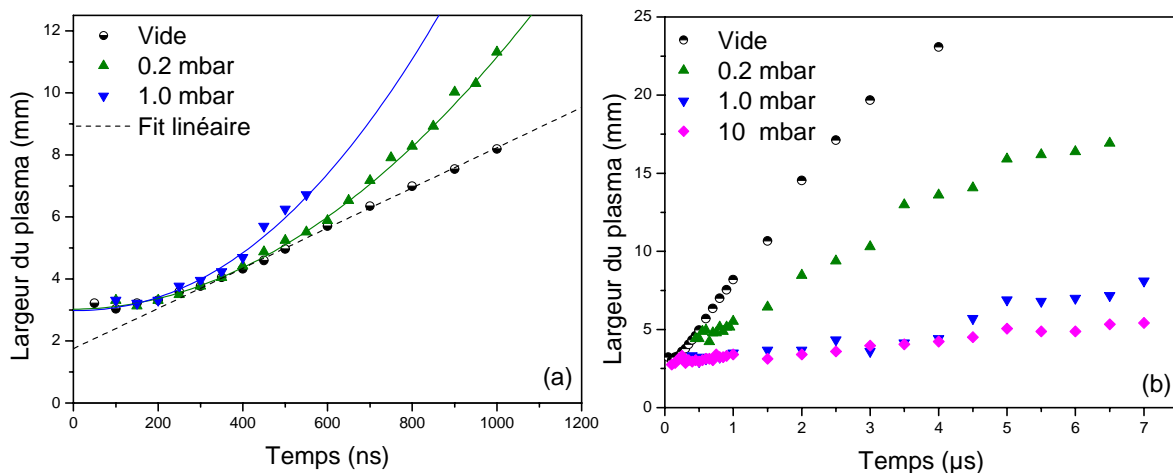


Figure III-10 : Largeur du plasma en fonction du temps pour différentes pressions : (a) au début de l'expansion (composante lente) (b) durant le reste de l'expansion (composante rapide).

Après les premiers instants d'expansion, le comportement de la largeur du plasma en fonction de la pression change. En effet, en augmentant la pression, la largeur du plasma diminue (fig. III-10-b) synonyme d'un fort confinement de celui-ci. A 5 μs, de 0.2 à 10 mbar, la largeur du plasma diminue de 16 à 5 mm. Pour des temps plus grands, la largeur du plasma tend vers une valeur limite. Cette dernière est de 7 et 5 mm pour 1 et 10 mbar respectivement. Par contre, elle est en dehors de notre champ d'observation pour les pressions inférieures à 1 mbar. Sous vide, l'expansion est libre avec une vitesse latérale de 6×10^5 cm/s. Notons que le fort confinement du plasma et la rapide thermalisation des espèces ablatées à haute pression

peut conduire à une nucléation en phase vapeur et par conséquent à la formation de nanoparticules.

II.2. Découplage du plasma

Le premier découplage du plasma marque le début de l'interaction entre les espèces éjectées de la cible et les molécules du gaz. Il apparaît seulement au-delà d'une pression de 2×10^{-2} mbar et dans un certain intervalle de temps dépendant de la pression. Le seuil d'apparition de la première décomposition est relié au libre parcours moyens des espèces éjectées qui lui dépend de la pression du gaz. A 0.1 et 5 mbar, le début de la décomposition a été observée à 0.45 et 0.25 μ s, respectivement. Au cours du temps, la composante lente rejoint la composante rapide vu que cette dernière est ralentie par l'effet du gaz et par conséquent la décomposition disparaît. A 0.1 et 5 mbar, cela se passe à 1.5 et 0.6 μ s. Pour des pressions supérieures à 5 mbar, c'est difficile de distinguer la décomposition vu le fort confinement du plasma. Notons que vu l'importance de l'interaction plasma-gaz sur la qualité des couches à déposer, le seuil de pression déterminé précédemment est d'un grand intérêt.

Plusieurs auteurs ont déjà rapporté le découplage du plasma [8-10]. Amoruso et al. [10] l'ont observé par imagerie rapide lors de l'ablation d'une cible de LaMnO_3 dans une ambiance d'oxygène. Ils l'ont expliqué comme le résultat de l'interaction entre les espèces du plasma rétrodiffusées après avoir subi des collisions avec les molécules du gaz et les espèces qui se trouvent derrière le front du plasma.

Durant l'expansion et dans l'intervalle de pression 0.5-5 mbar, un deuxième découplage apparaît. Elle est attribuée à la décélération d'une partie des espèces du plasma dû à l'interaction avec le gaz ambiant [8] où la formation d'espèces moléculaires comme rapporté par Kushwaha *et al* [11]. Dans cette dernière référence, la composante lente a été identifiée par spectroscopie d'émission comme composée principalement de molécules.

Pour donner plus de détails sur la deuxième décomposition du plasma, l'évolution temporelle de la forme du plasma à 1 mbar, dans l'intervalle de temps 1.3 - 26.1 μ s, est présentée sur la figure (III-11). Pour mieux illustrer le découplage, la distribution spatiale de l'intensité normalisée le long de la normale à la cible a été rajoutée.

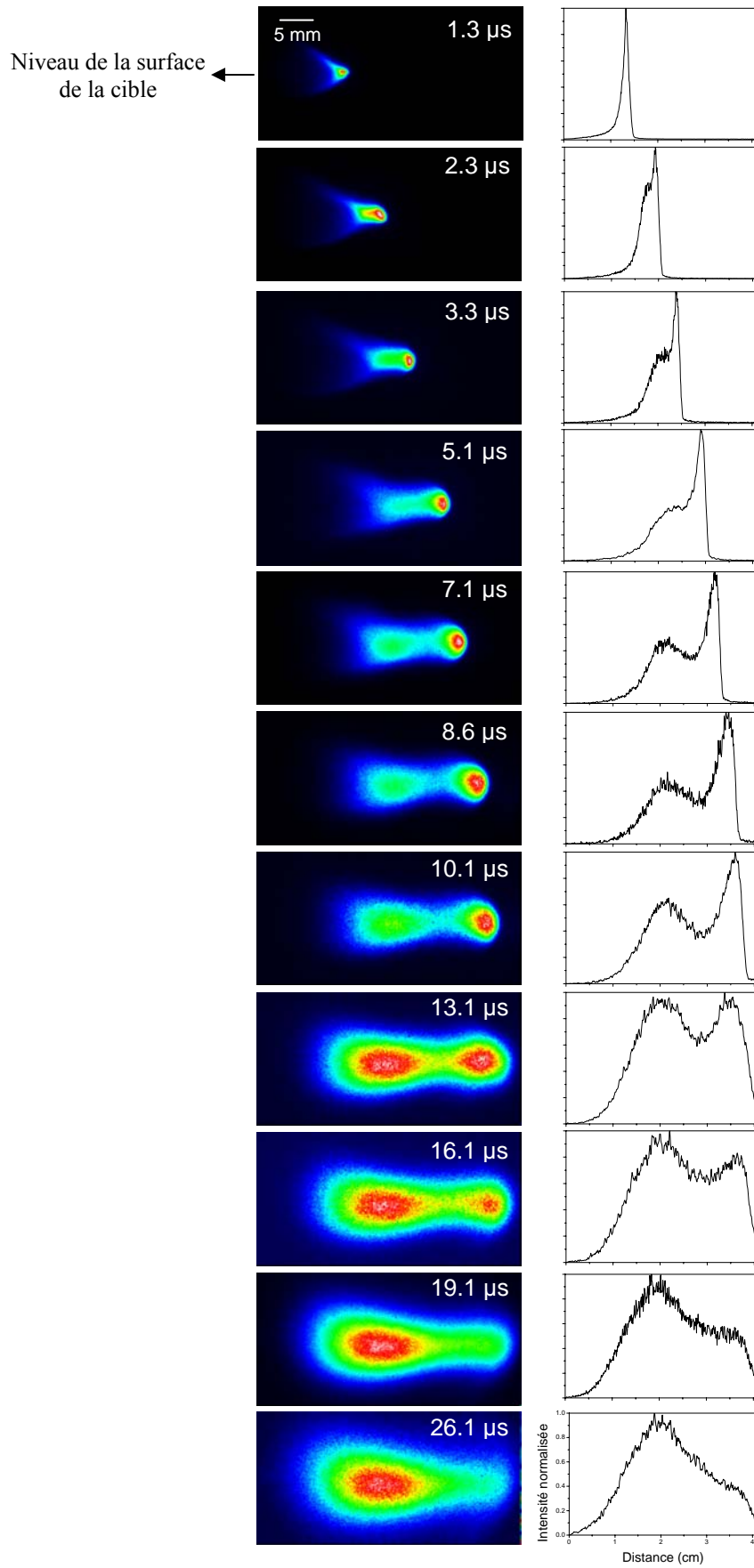


Figure III-11 : Evolution temporelle de la deuxième décomposition.

Le découplage apparaît à $2.1 \mu\text{s}$ correspondant à une distance de 1.65 cm . A ce moment, l'intensité de la première composante (la plus proche du front) est plus élevée. Au cours du temps, l'intensité de la deuxième composante se rapproche de celle de la première, jusqu'à ce qu'elle l'égalise à $13.1 \mu\text{s}$ et devient plus grande pour des temps supérieurs à $13.1 \mu\text{s}$.

La position du maximum d'intensité des deux composantes en fonction du temps est présentée sur la figure (III-12). Cette dernière montre qu'après le découplage, les deux composantes continuent à s'éloigner de la surface de la cible. Contrairement à la première composante qui s'arrête complètement à un temps de $11.1 \mu\text{s}$ correspondant à une distance de 3.6 cm , la deuxième composante amorce un recul vers la cible à partir de $5.1 \mu\text{s}$ pour s'arrêter complètement à une distance de la cible de $16.1 \mu\text{s}$ correspondant à une distance de 2.3 cm . Au-delà de ce temps, le panache plasma apparaît comme piégé par le gaz ambiant. La vitesse de recul semble être constante. Nous l'avons estimé à $4 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$. Selon Itina [12], dès l'arrêt de l'expansion du plasma, il s'amorce un mouvement de recul à l'arrière du panache, empêchant ainsi le gaz ambiant de remplir la région initialement occupée par le plasma. Notons que le recul d'une composante du plasma vers la cible a été déjà observée par notre groupe (Abdelli-Messaci et al.) lors de l'ablation d'une cible de graphite dans une ambiance d'azote. Cette composante a été identifiée par spectroscopie d'émission comme étant composée de molécules de nitrure de carbone (CN) formées à partir des réactions chimiques entre les espèces atomiques de carbone et les atomes d'azote [13].

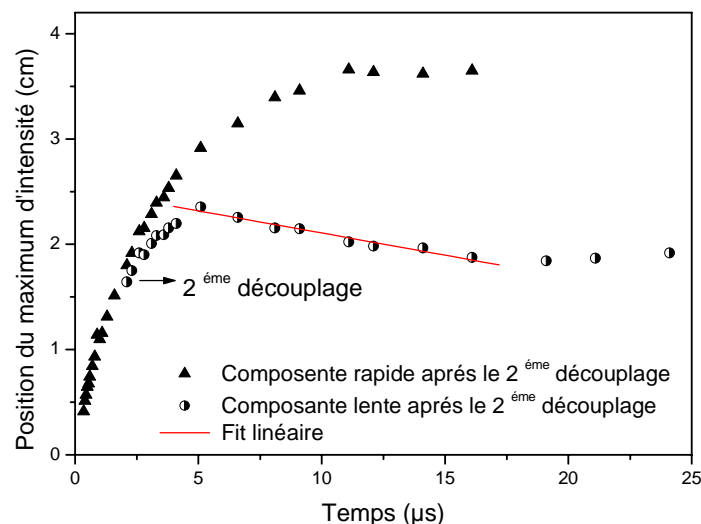


Figure III-12 : Position du maximum d'intensité du plasma en fonction du temps à 1 mbar montrant le deuxième découplage.

Un intérêt particulier est à signaler concernant la composante lente du deuxième découplage. Comme elle est constituée de molécules d'oxydes, il serait intéressant que ces molécules se déposent sur le substrat. Et comme la distance d'arrêt et du début de recul de cette composante est de 2.3 cm à 1 mbar, un dépôt à cette distance, pour cette pression serait intéressant.

II.3. Etude de la dynamique du plasma

Dans le but d'étudier la dynamique du plasma, des diagrammes des courbes position-temps ($d-t$) sont présentées sur la figure (III-13) où d représente la position du front du plasma par rapport à la cible et t le temps relatif à l'impulsion laser. Nous pouvons constater que :

- L'expansion sous vide et jusqu'à une pression de quelques centièmes de mbar reste linéaire. La vitesse d'expansion est estimée à 1.7×10^6 cm/s.

- Au delà de 2×10^{-2} mbar, un ralentissement du front du plasma apparaît à partir d'un certain temps dépendant de la pression d'oxygène. Plus la pression augmente plus ce temps diminue. En dessous de ce temps l'expansion est linéaire et la vitesse initiale reste inchangée jusqu'à 1 mbar pour ensuite diminuer jusqu'à atteindre 1×10^6 cm/s à pression élevée. Cela peut être dû à la diminution de l'absorption de l'énergie laser par le plasma. En effet quand la pression augmente l'effet du confinement du plasma apparaît très tôt et par conséquent les effets de recombinaisons sont accentués et la densité électronique chute [14]. Notons que pour les pressions 20, 35 et 50 mbar l'effet du ralentissement commence dès le début de l'expansion. Par conséquent, nous n'avons pas observé de partie linéaire pour ces pressions.

- Le ralentissement du plasma conduit finalement à son arrêt comme c'est bien illustré à haute pression. En augmentant la pression, la distance d'arrêt du plasma diminue.

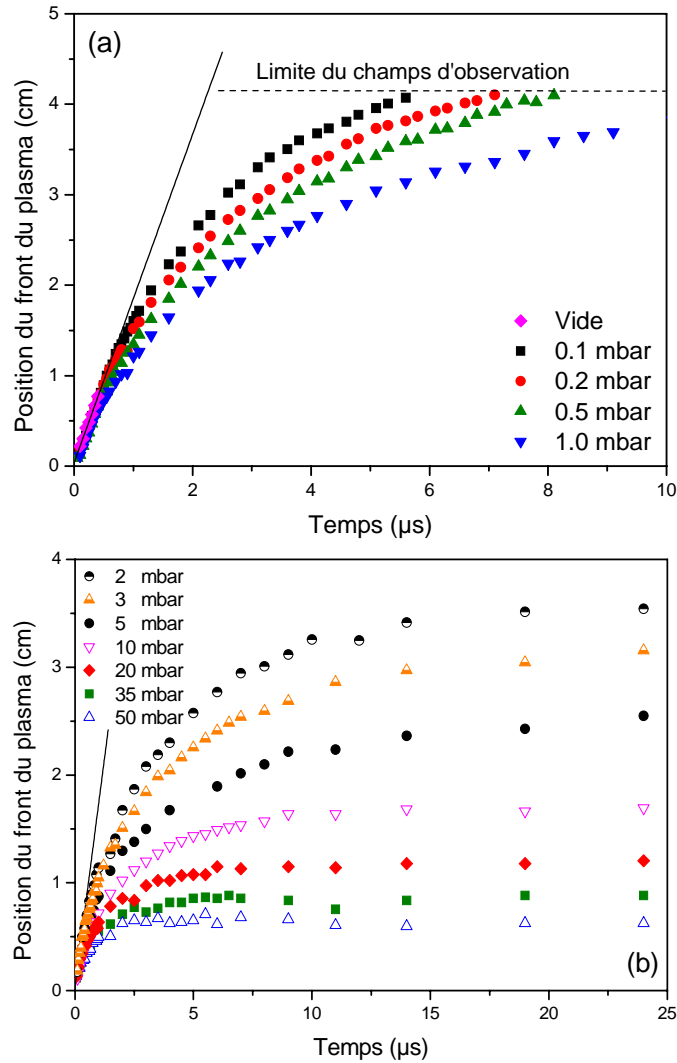


Figure III-13 : Position du front du plasma en fonction du temps à différentes pressions. (a) du vide jusqu'à 1 mbar; (b) de 2 mbar jusqu'à 50 mbar. Le trait plein représente l'expansion sous vide.

Ainsi, sous ambiance d'oxygène et au delà de 2×10^{-2} mbar, trois régimes sont à distinguer. Un premier régime où l'expansion reste libre comme sous vide jusqu'à une certaine distance qui dépend de la pression. S'ensuit un second régime où le plasma est ralenti. Finalement, le plasma s'arrête comme observé à haute pression et un régime de diffusion s'établit.

II.3.1. Application des modèles

a) Modèle de l'onde de choc

La présence d'une onde de choc dans l'interface plasma-gaz étant l'élément clé de la réactivité en phase vapeur et par conséquent l'oxygénation des couches, une étude détaillée de cette interface est très importante.

La relation (25) du chapitre I donnant l'évolution d'une onde de choc retardée a été utilisée pour approximer (fiter) les courbes présentées dans la figure (III-13). Nous avons trouvé que le modèle de l'onde de choc est valable dans un intervalle de temps et de distance qui dépend de la pression (fig. III-14). En augmentant cette dernière, la limite supérieure et inférieure de la distance où ce modèle est valable diminue comme c'est bien illustré sur la figure (III-14-b) (où le logarithme des distances est tracé en fonction du logarithme des temps). Notons que la limite inférieure de distance où le modèle de l'onde de choc est valable coïncide avec la distance pour laquelle l'expansion du plasma passe d'un régime linéaire à un régime de freinage. En d'autres termes, le début du ralentissement du plasma coïncide avec la création de l'onde de choc.

Comme pour les distances, les temps, inférieur et supérieur, pour lesquels le modèle de l'onde de choc est valable doivent diminuer en augmentant la pression. Pour les limites inférieures, cela est vrai pour toutes les pressions utilisées. Cependant, une anomalie apparaît pour les limites supérieures pour certaines pressions. Comme nous pouvons voir sur la figure (12-b) la limite supérieure à 1 mbar est inférieure à celle de 5 mbar. Comme discuté précédemment, un deuxième découplage apparaît pour certaines pressions, particulièrement à 1 mbar. Dans ce cas, une partie des espèces du plasma sont arrêtées tôt, ce qui conduit à une perte de pression dans le plasma. Par conséquent la limite supérieure en temps devient plus faible de ce qu'elle devrait être.

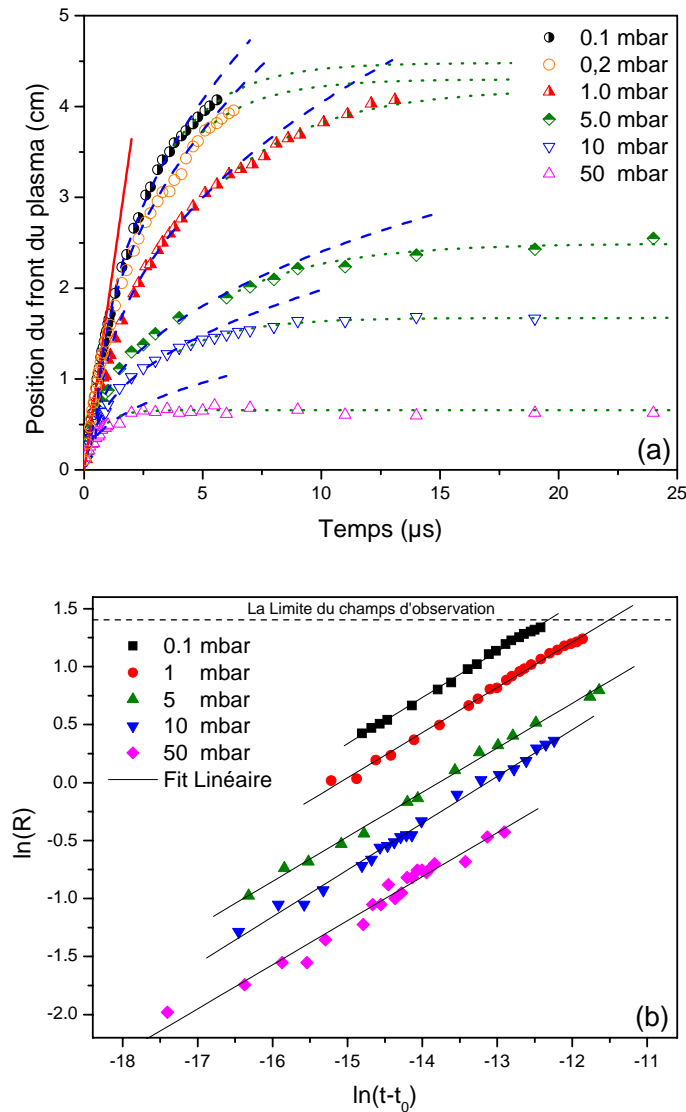


Figure III-14 : (a) Exemple d'approximation par le modèle de l'onde de choc (lignes segmentées) et le modèle de force de viscosité (lignes en pointillés). (b) Intervalle dans lequel le modèle de l'onde de choc est valable à différentes pressions.

En utilisant les paramètres de simulation en onde de choc des courbes de la figure (III-14), nous avons estimé l'énergie du plasma en considérant que le gaz ambiant est un gaz parfait [15] avec $\rho = m_a P / k_B T$ où m_a , P , k_B et T sont la masse atomique, la pression du gaz, la constante de Boltzmann et la température ambiante (300 K) respectivement. Cette énergie est un bon indicateur de l'efficacité de couplage impulsion laser-cible. La figure (III-15) montre son évolution ainsi que l'évolution des paramètres d'approximation en fonction de la pression.

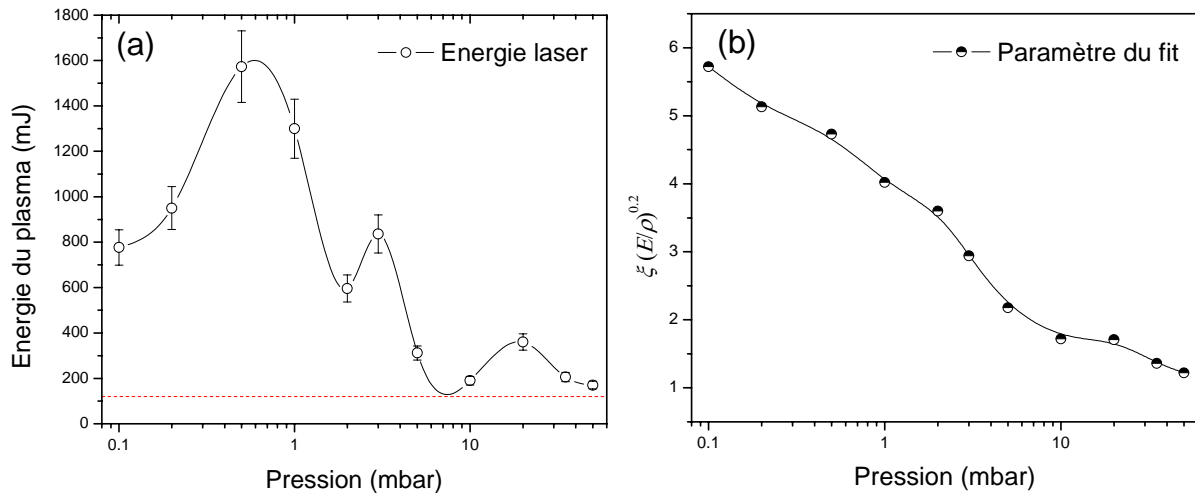


Figure III-15 : Energie du plasma estimée en utilisant le modèle de l'onde de choc (a). Les paramètres de simulation à 2 Jcm^{-2} et à différentes pressions (b). La ligne discontinue représente l'énergie laser.

Il apparaît de la figure (III-15) que l'énergie du plasma calculée (E) est élevée par rapport à l'énergie de l'impulsion laser ($E_L = 120 \text{ mJ}$). Nous supposons que cela est du fait de la symétrie de l'onde de choc que nous avons supposé être sphérique. Cela est justifié par l'allure même de la courbe (III-15). En effet, nous remarquons que E augmente à 0.5 et 1 mbar pour ensuite diminuer jusqu'à atteindre des valeurs proche de celle de l'énergie laser à haute pression. L'augmentation de E coïncide avec l'apparition de l'aiguillage, et son rapprochement de l'énergie laser coïncide avec l'augmentation de la pression. Une symétrie sphérique est favorisée dans le deuxième cas [15, 16] alors qu'elle est défavorisée dans le premier cas.

Dans le but de vérifier cette approche nous avons refait le même travail précédent pour deux autres fluences 1.5 et 1 Jcm^{-2} . En effet, en diminuant la fluence laser, l'expansion du plasma devient de plus en plus isotrope et se rapproche ainsi d'une symétrie sphérique [9]. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (III-16).

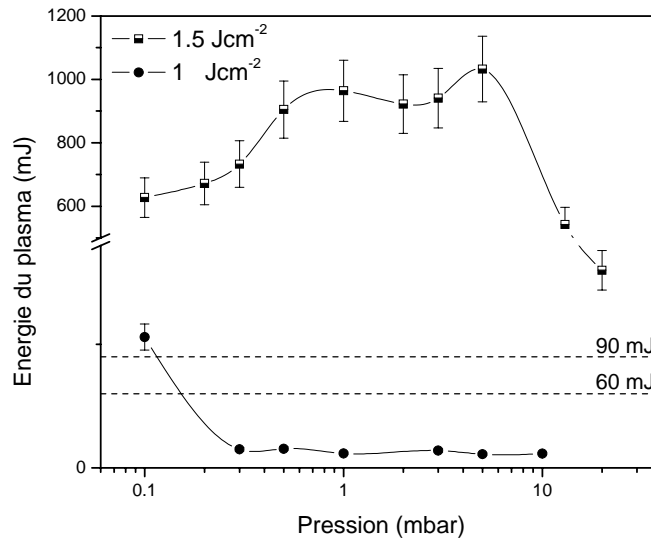


Figure III-16 : Énergie du plasma calculée en utilisant le modèle de l'onde de choc à 1.5 et 1 Jcm⁻² et à différentes pressions d'oxygène. La ligne discontinue représente l'énergie laser.

Il apparaît de la figure (III-16) qu'à 1.5 Jcm⁻², E reste élevée par rapport à l'énergie laser ($E_L = 90$ mJ). Pour une pression de 0.1 mbar, le même constat est à relever à 1 Jcm⁻² pour les mêmes raisons citées précédemment. Par contre pour des pressions supérieures, E se situe dans l'intervalle 11 - 15 mJ. Dans ce cas le facteur de conversion (le rapport entre l'énergie du plasma et l'énergie laser) est de l'ordre de 18 à 25 %. Cette faible conversion est du fait des différents types de pertes d'énergie qui se manifestent lors de l'interaction impulsion laser-matériau ablaté. Nous citons les pertes par réflexion, par conduction, et la chaleur latente.

Les résultats des différents travaux qui ont été dédiés à la prédiction du facteur de conversion montrent une variation considérable, de 12 à 80%, dépendant des conditions expérimentales utilisées (matériau ablaté, propriétés du laser, fluence laser, ...) [17]. Dans cette dernière référence, l'efficacité de conversion d'énergie a été même surestimée. L'énergie du plasma a été estimée deux fois plus grande que l'énergie laser. Cette surestimation a été attribuée à la vitesse d'expansion qui est plus grande que celle prédite par le modèle d'onde de choc sphérique. Dans notre cas, en imposant une symétrie sphérique à l'expansion du plasma, en adoptant une onde de choc retardée, a conduit à une propagation d'une onde de choc sphérique avec une vitesse plus grande de ce qu'elle devrait être. D'où la surestimation

de l'énergie du plasma dans plusieurs cas. Pour bien illustrer cet argument, t_0 (le facteur déterminant l'onde de choc retardée) a été tracé en fonction de la pression pour les différentes fluences utilisées, 2, 1.5 et 1 Jcm^{-2} (fig. III-17).

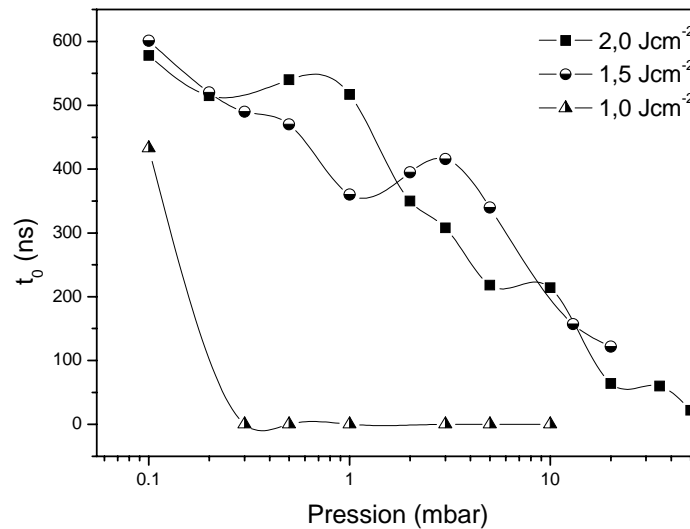


Figure III-17 : Temps caractéristique de l'onde de choc retardée à 2, 1.5 et 1 Jcm^{-2} et à différentes pressions.

Nous pouvons constater sur cette dernière figure que pour les pressions où l'énergie du plasma E se rapproche de celle de l'énergie laser, t_0 se rapproche de la valeur "0". Quand t_0 s'annule nous retrouvons des valeurs de E qui sont en très bon accord avec la littérature. Nous citons à titre d'exemple les références [18- 23] où il a été trouvé un facteur de conversion de 70, 80, 20, 48, 20 et 12 % respectivement.

Comme indiqué dans le chapitre I, il est possible de calculer la masse du plasma (M_p) dans le cadre du modèle de l'onde de choc en utilisant la relation (24) du même chapitre. En prenant R_{oc} la distance pour laquelle le régime d'expansion en onde de choc apparaît, M_p a été calculée pour chaque pression et ce pour les trois fluences utilisées, 1, 1.5 et 2 Jcm^{-2} . Les résultats obtenus sont comparés à la masse ablatée sur la figure (III-18). Comme nous pouvons le constater, à basse pression la masse calculée M_p est en très bon accord avec la masse ablatée et ce pour les trois fluences. Par contre à haute pression, M_p a tendance à augmenter. Cependant, l'erreur importante sur les valeurs calculées pour ces pressions ne nous permet pas de statuer.

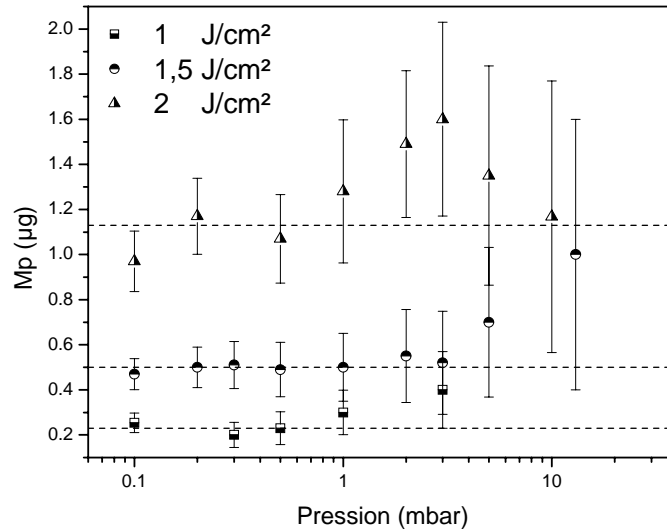


Figure III-18 : Masse calculée comparée à la masse ablatée (lignes en pointillées) à 1, 1.5 et 2 Jcm⁻² et pour différentes pressions.

Pour mieux investir les différentes étapes d'expansion, les courbes $d-t$ obtenues à 2 Jcm⁻² ont été étudiées dans une échelle logarithmique (voir fig. III-19). Cette dernière figure montre l'existence de plusieurs domaines de linéarité, signe de différents exposants dans l'expression de l'onde de choc non retardé ($d = a t^n$) et par conséquent de différentes natures d'onde de choc. En effet, n passe de 1 (expansion libre) jusqu'à 0 (arrêt du plasma) en passant par 0.66 (onde de choc plane) et 0.4 (onde de choc sphérique). Ainsi, ce résultat a révélé la présence d'un régime transitoire entre l'expansion libre et l'expansion en régime d'onde de choc sphérique. Cependant, pour les pressions 20, 35 et 50 mbar, un seul régime d'expansion a été obtenu du fait que pour ces pressions le gaz ambiant agit sur le plasma dès le début de l'expansion. A 20 et 35 mbar, le régime d'expansion est en onde de choc cylindrique ($n = 0.5$) alors qu'à 50 mbar le régime d'expansion se rapproche de celui d'une onde de choc sphérique ($n = 0.43$). Ainsi, il apparaît que pour une fluence donnée, la symétrie de l'expansion dépend de la pression du gaz ambiant. Plus la pression augmente moins est le libre parcours moyen et par conséquent plus les collisions espèces ablatées-molécules du gaz sont importantes. Ces collisions sont en fait responsables de la déviation des trajectoires des espèces ablatées, c'est-à-dire qu'ils sont responsables de l'homogénéisation de l'expansion. C'est pour cette raison qu'à basse pression une symétrie sphérique de l'expansion a été obtenue pour des temps grands, alors qu'à forte pression (50 mbar) une symétrie proche de la sphérique a été obtenue dès le début de l'expansion. Le même comportement a été observé par Phelps et al. [15] en

étudiant l'effet de la pression d'oxygène sur l'expansion d'un plasma d'YBCO. Ils ont montré que n passe de 0.71 à 0.47 quand la pression passe de 25 mTorr (3.33×10^{-2} mbar) à 1000 mTorr (1.33 mbar).

Soulignons qu'un régime d'expansion en onde de choc plane suppose que le front du plasma est un plan. Cependant pour les temps où ce régime a été obtenu (voir par exemple fig. III-9 à 0.1 mbar de pression et $1 \mu\text{s}$ de temps), le front du plasma est d'une forme plutôt arrondi. Ainsi, dire que l'expansion est en onde de choc plane reste très approximative malgré que l'évolution du front du plasma soit en $t^{0.66}$.

Notons aussi que le domaine (spatial et temporel) de validité du modèle de l'onde de choc se trouve élargi par rapport à ce que nous avons trouvé en considérant une onde de choc retardée.

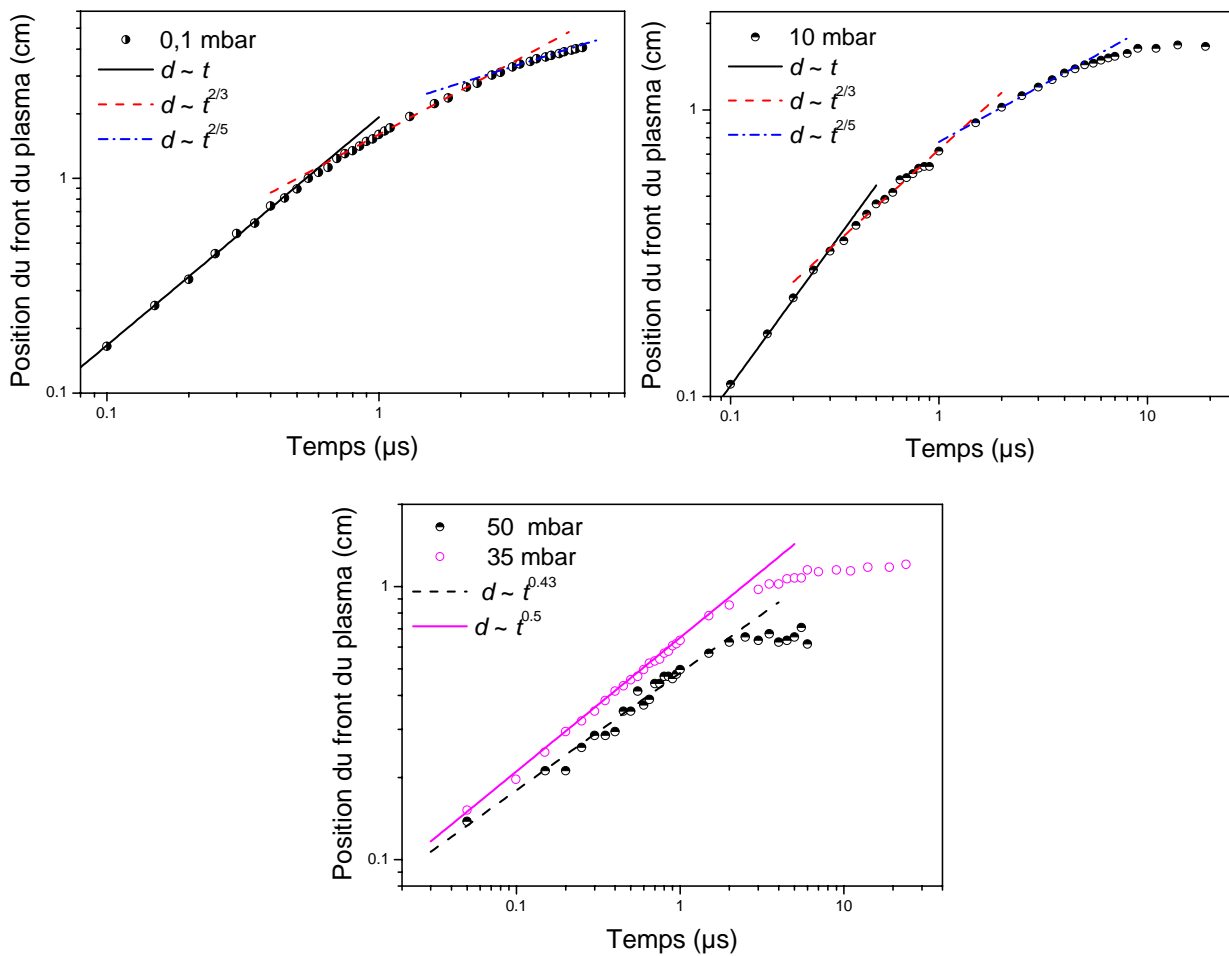


Figure III-19 : Différents régimes d'expansion du plasma à 2 Jcm^{-2} et à différentes pressions.

b) Modèle de force de viscosité

Comme montré précédemment, le modèle de l'onde de choc décrit juste une partie des points expérimentaux. Pour des temps grands, les distances mesurées sont plus petites que celles prédites par le modèle de l'onde de choc. Ainsi, nous avons utilisé le modèle de force de viscosité pour approximer l'expansion du plasma dans cet intervalle de temps. Nous rapportons les résultats obtenus à 2 Jcm^{-2} sur la figure (III-14-a) où il est bien clair que le modèle de force de viscosité est en bon accord avec nos points expérimentaux à la fin de l'expansion du plasma. Ainsi une estimation de la distance d'arrêt du plasma (R_{st}) qui est en dehors de notre champ d'observation pour les faibles pressions a été faite. Nous comparons sur le tableau (2) R_{st} expérimentale et celle estimée par le modèle de force de viscosité. Contrairement aux fortes pressions, il apparaît qu'à faible pression la distance d'arrêt estimée évolue très peu. Un même comportement a été observé par Harilal et al. [8]. Ceci peut être dû à la diffusion dans l'oxygène ambiant de la composante rapide issue du deuxième découplage.

Pression O ₂ (mbar)	0.1	0.2	1	5	10	50
R_{st} expérimentale (cm)	/	/	/	2.54	1.66	0.67
R_{st} estimée (cm)	4.5	4.3	4.2	2.5	1.7	0.65

Tableau 2 : Paramètres de l'approximation par le modèle de force de viscosité à 2 Jcm^{-2} et à différentes pressions d'oxygène.

Ainsi donc, la dynamique du plasma sous ambiance d'un gaz, peu être complètement décrite par les trois régimes d'expansion, linéaire, en onde de choc et finalement en régime de force de viscosité. Nous montrons sur la figure (III-20) l'approximation complète des courbes distance-temps pour les pressions 0.1, 1 et 10 mbar.

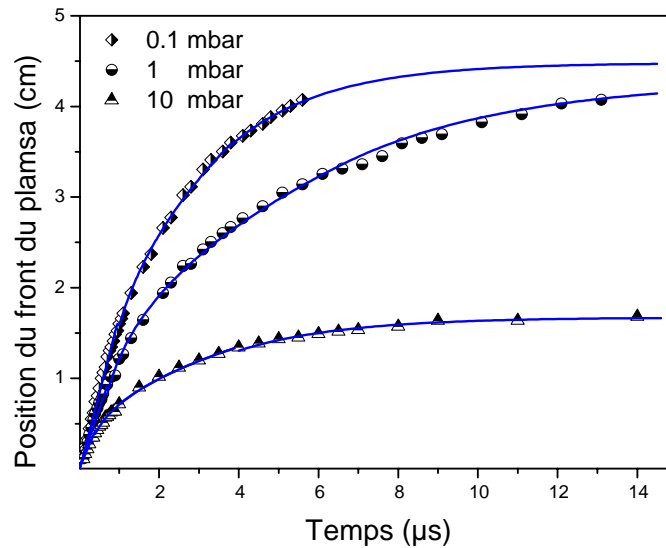


Figure III-20 : Description complète de l'expansion du plasma à 2Jcm^{-2} et à 0.1, 1 et 10 mbar d'oxygène.

c) Modèle d'Arnold et al. : Application des coordonnées sans dimension

Dans le but de vérifier certains aspects du modèle d'Arnold nous avons utilisé les variables sans dimensions pour reproduire les courbes de la figure (III-13) ainsi que les courbes obtenus à 1 et 1.5 Jcm^{-2} . Comme le montre la figure (III-21) en faisant varier uniquement la pression, toutes les courbes $d-t$ se joignent approximativement en une seule courbe. Aussi, les différents régimes d'expansion du plasma sont bien visibles comme c'est représenté sur la figure à 1 Jcm^{-2} . Nous pouvons constater aussi que la distance d'arrêt du plasma dans les coordonnées sans dimensions est de 0.16, 0.18 et 0.23 respectivement à 2, 1.5 et 1 Jcm^{-2} . Ce résultat inattendu peut être justifié par le fait qu'en admettant un retard temporelle (t_0) à l'onde de choc pour les deux fluence 2 et 1.5 Jcm^{-2} , cela a provoqué un décalage du référentiel spatiale d'un facteur d_0 (les distances étant devenues dans ce cas $(d - d_0)$ où d est la distance par rapport à la surface de la cible). Ainsi, il est raisonnable d'admettre que plus la fluence augmente plus d_0 augmente vu que la directivité du plasma augmente aussi. Par conséquent, les distances rapportées à d_0 diminuent d'où la possibilité de trouver la distance d'arrêt dans les coordonnées sans dimensions plus élevée à faible fluence.

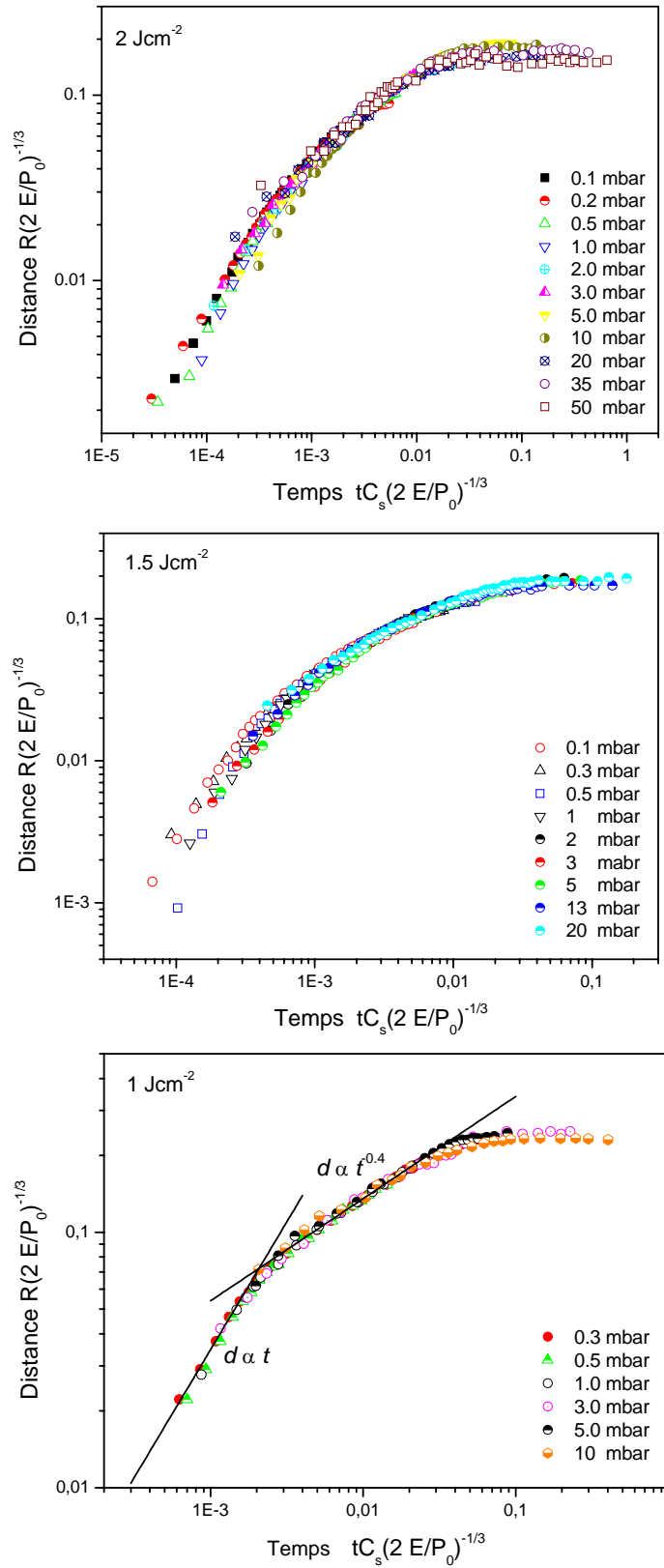


Figure III-21 : Position du front du plasma en fonction du temps à 1, 1.5 et 2 Jcm⁻² et à différentes pressions d'oxygène en coordonnées sans dimension.

d) Modèle de Predtechensky et Mayorov

Pour simuler l'expansion entière du plasma nous avons utilisé le modèle de Predtechensky et Mayorov (PM). La figure (III-22) montre le résultat de l'approximation pour les trois fluences utilisées (1, 1.5 et 2 Jcm⁻²) et à différentes pressions d'oxygène. Cette simulation a été obtenue avec des vitesses initiales estimées à partir de la partie linéaire des courbes $d-t$ et une masse du plasma ajustée de manière à avoir un bon accord entre les points expérimentaux et le modèle.

A partir des courbes de la figure (III-22), nous pouvons constater que pour les fluences 2 et 1.5 Jcm⁻², le modèle PM s'adapte parfaitement à nos points expérimentaux pour des temps inférieurs au temps pour laquelle l'arrêt du plasma a été observé. Pour des temps plus grand et pour les faibles pressions, la distance d'arrêt du plasma R_{st} (PM) prédite par le modèle est largement supérieure à la distance d'arrêt expérimentale R_{st} (exp). En augmentant la pression, R_{st} (PM) a tendance à se rapprocher de R_{st} (exp). Pour 1 Jcm⁻² et à 0.1 mbar R_{st} (PM) reste supérieur à R_{st} (exp). Cependant pour des pressions supérieures, nous constatons que le modèle PM s'accorde parfaitement avec tous nos points expérimentaux (les courbes $d-t$ étant complètement approximées). Ainsi, en augmentant la pression et en diminuant la fluence laser, le modèle PM a tendance à s'accorder de plus en plus avec nos résultats expérimentaux. Comme expliquée précédemment dans les conditions de forte pression et faible fluence, la symétrie de l'expansion se rapproche du cas idéal d'une symétrie sphérique. Par conséquent un des postulats du modèle PM à savoir l'expansion sphérique du plasma est vérifiée dans ce cas. Ce qui explique le résultat obtenu à 1 Jcm⁻².

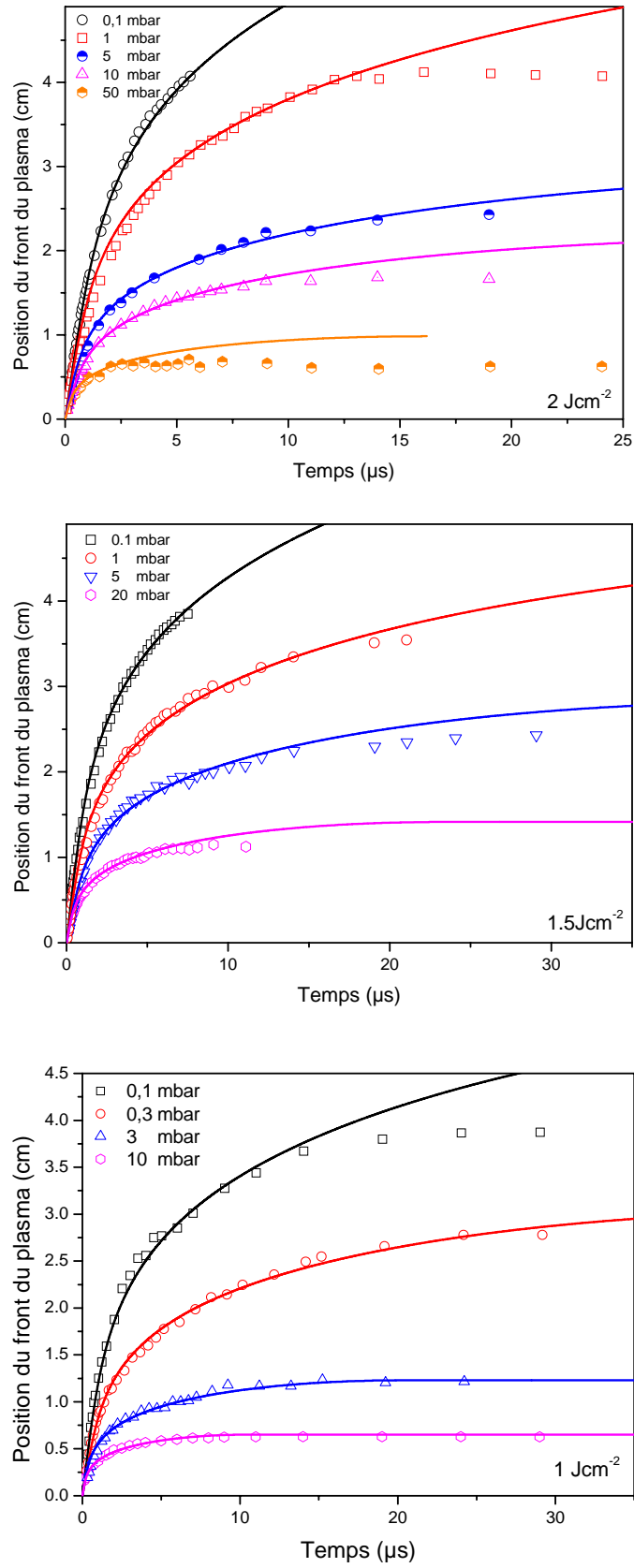


Figure III-22: Application du modèle PM à 1, 1.5 et 2 Jcm⁻² de fluence et à différentes pressions.

Malgré le bon accord entre le modèle PM et nos courbes $d-t$, les masses utilisées lors de la simulation restent élevées par rapport aux masses ablatées comme le montre la figure (III-23). Cela est dû au fait que la masse utilisée correspond à la masse effective de l'expansion le long de la normale à la cible [24]. En effet comme la forme du plasma est en générale allongé suivant la normale et que l'étude de la dynamique du plasma se fait suivant cette même direction, une surestimation de la masse du plasma est plausible. Nous pouvons constater aussi que la différence de masse est d'autant plus élevée que la pression est grande et qu'à 2 et 1.5 Jcm^{-2} la masse ablatée et la masse effective coïncident à 0.2 et 0.1 mbar respectivement.

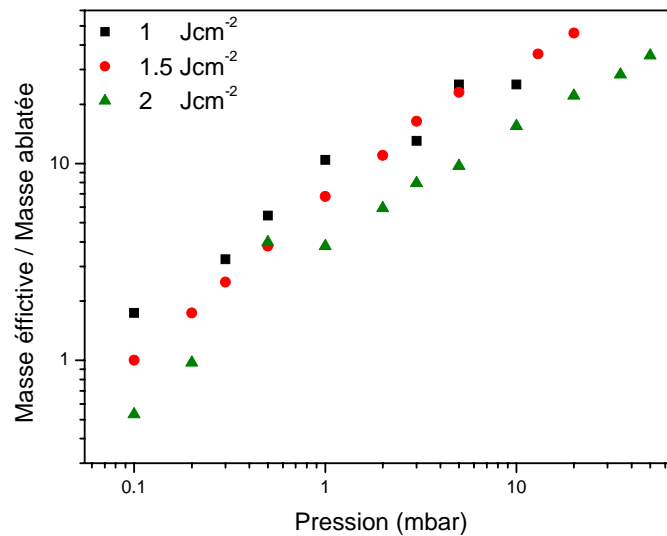


Figure III-23 : Rapport entre la masse effective du plasma et la masse ablatée en fonction de la pression d'oxygène pour les trois fluences 1, 1.5 et 2 Jcm^{-2} .

II.3.2. Etude de la distance d'arrêt du plasma

Puisque la distance d'arrêt du plasma (R_{st}) est reconnue comme étant la distance optimale pour le dépôt de couche mince par ablation laser, l'étude de son évolution en fonction des paramètres principaux que sont la fluence laser et la pression du gaz est importante. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure (III-24). Pour les fluences 1.5 et 2 Jcm^{-2} , à faible pression (<1 mbar), R_{st} est en dehors de notre champ d'observation. Nous constatons que R_{st} augmente quand la pression de l'oxygène diminue ou la fluence laser augmente.

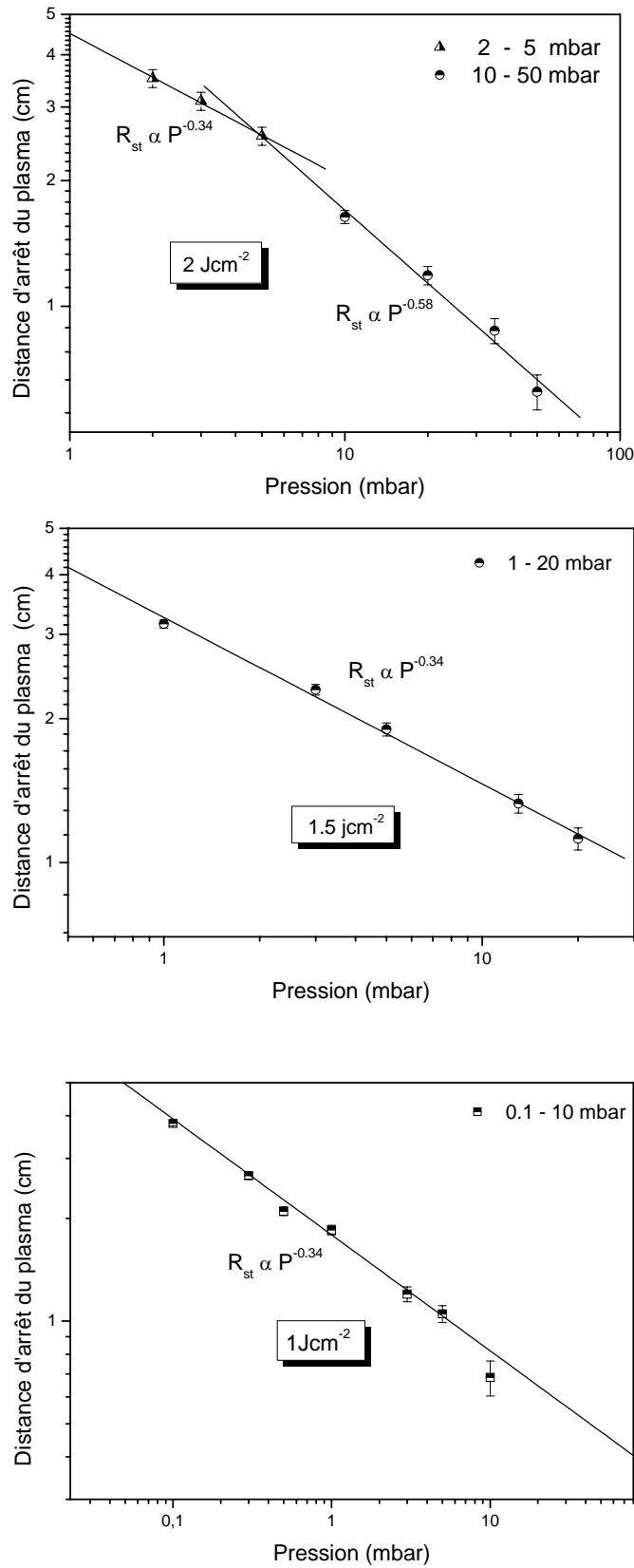


Figure III-24 : Distance d'arrêt du plasma à différentes fluences et pressions.

L'évolution de R_{st} en $P^{-0.34}$ dans une certaine gamme de pression pour les trois fluences utilisés est en très bon accord avec le modèle de l'onde de choc ($R_{st} \propto P^{-1/3}$). A 2 Jcm^{-2} et pour des pressions supérieures à 5 mbar, R_{st} évolue en $P^{-0.58}$. Nous supposons que cela est dû à la formation de nanoparticules qui fait perdre au plasma une partie de son énergie cinétique.

La distance d'arrêt du plasma à faible pression étant importante pour le dépôt de couches minces, son estimation est indispensable. Ainsi pour ce faire, nous avons utilisé les résultats du modèle de viscosité et celui de Predtechensky et Mayorov. Nous avons utilisé aussi, la distance d'arrêt dans les coordonnées sans dimension et finalement par extrapolation des courbes de la figure (II-24). La figure (III-25) montre le résultat trouvé à 2 Jcm^{-2} .

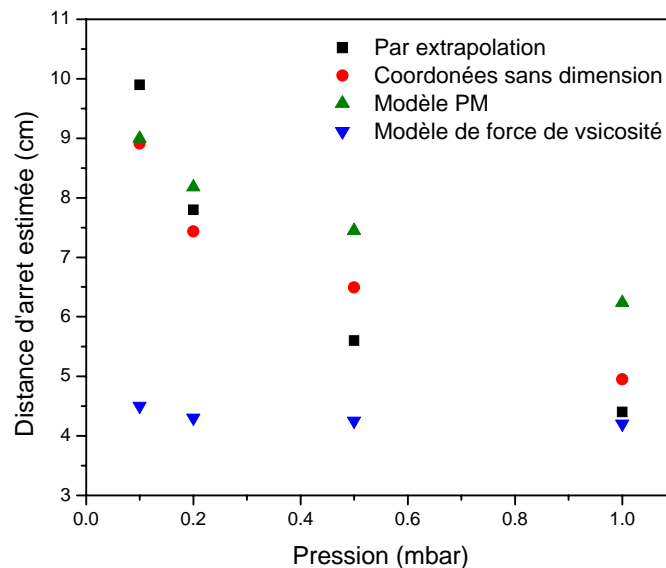


Figure III-25 : Distance d'arrêt estimée pour les faibles pressions d'oxygène et 2 Jcm^{-2} de fluence.

Il est clair que R_{st} donnée par le modèle PM est exagérée vu que même pour les hautes pressions, R_{st} estimée par ce modèle reste plus élevée que R_{st} expérimentale. Cela nous amène à rejeter toute autre valeur proche de celle donnée par ce modèle. Ainsi, pour des pressions comme 0.1 et 0.2 mbar où les couches minces sont généralement déposées, R_{st} estimée par le modèle de viscosité est plus indiquée à être proche de la distance d'arrêt réelle. Ceci est motivé par le fait qu'à la limite du champ d'observation, le plasma semble être proche de la thermalisation. Cela va être confirmé lors de la présentation de notre étude sur le dépôt de couches minces.

Nous notons enfin que le fait $R_{st} \propto P^{-1/3}$, veut dire que le couple (P,d) optimale satisfait la relation $PD^3 = Cst$, en bon accord avec les prévisions du modèle de l'onde de choc comme cela est illustré dans le chapitre I à travers les différentes références citées.

II.3.3. Etude de la réactivité plasma-oxygène ambiant

Comme nous l'avons discuté dans le premier chapitre, la présence d'une zone sous choc avec une forte température et d'une zone de mélange espèces ablatées-molécules du gaz favoriserait la réactivité et par conséquent l'enrichissement des couches en oxygène. Pour vérifier cette possibilité nous avons calculé la température et la largeur de la zone d'oxygène sous choc ainsi que la longueur de diffusion de l'oxygène de la cible dans la zone sous choc. L'oxygène est pris comme un paramètre indicateur de la possibilité d'interaction espèces ablatées-gaz ambiant. Les coefficients de diffusion n'étant donnés que pour les éléments légers. Nous montrons sur la figure (III-26) les résultats obtenus à 2 Jcm^{-2} pour les intervalles de distances où un régime d'expansion en onde de choc sphérique a été obtenu. Dans les relations (28) et (31) du chapitre I, nous avons pris $\gamma = 1.2$, $D_0 = 0.2 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [16] et la vitesse d'expansion, celle obtenue en dérivant les courbes d'approximation en onde de choc. Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'une zone sous choc de température dans la gamme $10^3 \leq T_s \leq 3 \times 10^4 \text{ K}$ a été produite. La même gamme de température a été trouvée dans les références [22, 25]. De telles températures permettent la dissociation des molécules de l'oxygène ambiant, produisant ainsi de l'oxygène atomique réactif. Ils montrent aussi qu'à basse pression, le rapport (Δ/D_r) est inférieur ou égale à l'unité le long de l'interaction plasma-gaz c'est-à-dire depuis la création de l'onde de choc jusqu'au détachement de celle-ci du front du plasma. Ainsi un taux de réactivité élevé et par conséquent un taux de formation de molécules d'oxyde élevé est attendu dans ce cas, surtout que le temps d'interaction est très long pour ces pressions. A titre d'exemple, à 0.2 mbar (Δ/D_r) varie de 0.9 à 1.2 sur un intervalle de distance de [2.7, 4] cm et de temps de [2.6, 6.8] μs . Pour de fortes pressions, (Δ/D_r) est supérieurs, voir largement supérieur à l'unité (voir la courbe à 50 mbar). Pour de telles pressions, l'interdiffusion diminue jusqu'à ce qu'elle devient négligeable devant la largeur de la zone sous choc. En effet, en augmentant la pression, la densité de la zone sous choc augmente et sa température diminue rapidement vu que la vitesse d'expansion diminue rapidement aussi. Par conséquent, le coefficient de diffusion diminue comme le montre la

relation (31) du chapitre I. Pour des pressions intermédiaires comme 0.5 et 1 mbar, la réactivité peut rester valable au début de l'interaction plasma-gaz.

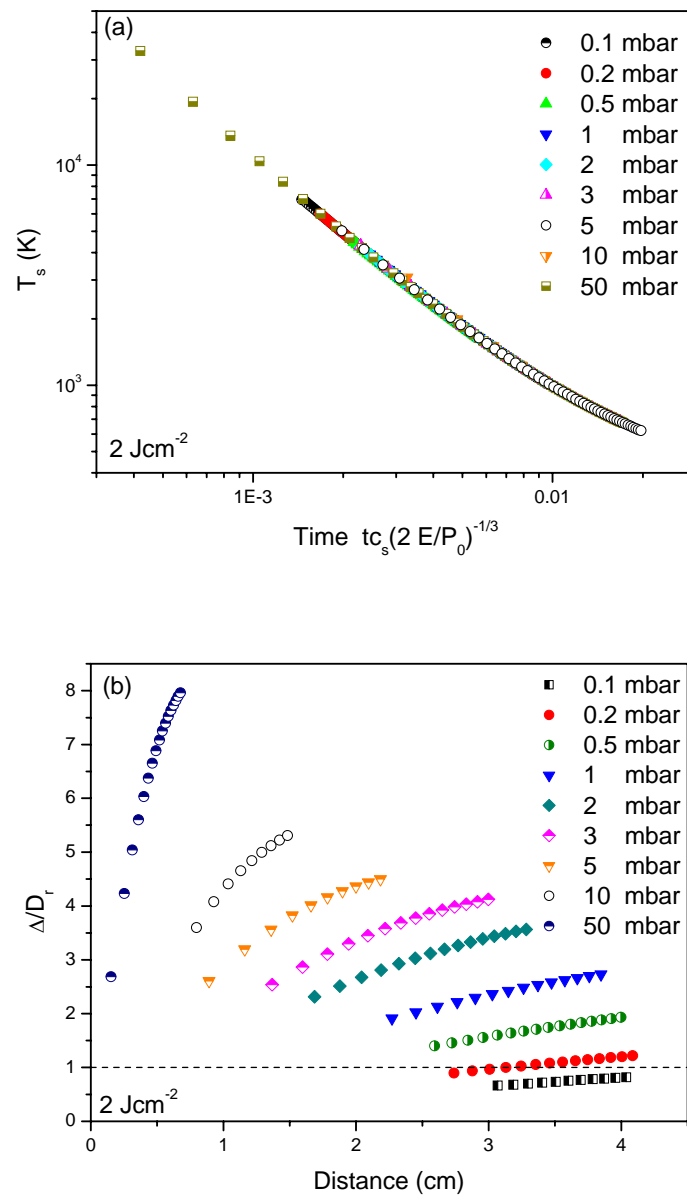


Figure III-26 : Température de la zone sous choc à 2 Jcm^{-2} et différentes pressions (a). Rapport largeur de la zone sous choc/longueur de diffusion à 2 Jcm^{-2} et différentes pressions (b).

A partir de la discussion précédente, nous pouvons conclure que la réactivité en phase vapeur est favorisée à faible pression (quelques dixièmes de mbar). Ainsi des couches stoechiométriques, en oxygène principalement, sont attendues pour ces pressions. Par contre à forte pression (des dizaines de mbar) la réactivité est très peu probable. La zone sous choc est très dense dans ce cas rendant la diffusion très difficile.

III. Etude de la dynamique du plasma par collecteur de charge

Dans le but d'étudier la dynamique du plasma pour des distances en dehors du champ de vision, nous avons utilisé un collecteur de charge pour suivre l'évolution des ions. Ces derniers étant les éléments les plus énergétiques du plasma, leur diffusion dans le gaz ambiant bien au delà de la distance d'arrêt du plasma est attendue. La figure (III-27) montre les signaux du collecteur à 2 Jcm^{-2} et à différentes distances pour les pressions 2×10^{-2} , 0.1, 0.2 et 1 mbar d'oxygène. Comme nous pouvons le constater :

- Deux populations d'ions coexistent avec une population plus rapide qu'une autre à 2×10^{-2} 0.1 et 0.2 mbar. Une séparation nette entre les deux populations est apparue à une distance de 14 cm à 2×10^{-2} , 4 cm à 0.1 mbar et 3.6 cm à 0.2 mbar. Cette séparation témoigne de l'interaction plasma-gaz. Elle apparaît dès que le libre parcours moyen devient de l'ordre de la distance cible collecteur [26]. Cependant, nous n'avons pas observé de découplage à très faible pressions (vide – 10^{-2} mbar) et pour des pressions de 0.5 et 1 mbar. Le seuil d'apparition du deuxième pic synonyme du début de l'interaction plasma-gaz ambiant est de 2×10^{-2} mbar, ce qui est en très bon accord avec le résultat obtenu par imagerie. Le découplage du signal ionique dans une certaine gamme de pression a été observé par plusieurs auteurs [27-33]. Il a été attribué au processus de diffusion entre les espèces ablatées et les molécules du gaz ambiant. Le premier pic (composante rapide) est constitué des ions rapides qui ont été transmis à travers le gaz ambiant sans subir de collision. Le deuxième pic (composante lente) par contre est constitué d'ions qui ont subi l'effet de collision et donc ils ont transféré une partie de leurs énergie aux molécules du gaz ambiant conduisant à leur ralentissement. En augmentant la pression, la composante lente devient de plus en plus importante comme c'est bien illustré sur la figure (III-27) où à 2×10^{-2} l'intensité de la composante lente ne représente qu'une infime partie de la composante rapide. Par contre à 0.1 mbar l'intensité de la composante rapide est proche de celle de la composante lente. A 0.2 mbar l'intensité de la composante rapide devient négligeable. Ainsi, nous pouvons dire qu'en augmentant la pression d'oxygène de plus en plus d'ions sont transférés de la composante rapide à la composante lente, c'est-à-dire de moins en moins d'ions arrive à diffuser dans le gaz. Par conséquent, pour des pressions élevées comme 0.5 et 1 mbar, vu la densité du gaz ambiant, pratiquement tous les ions sont transférés dans la composante lente ce qui justifie la disparition du découplage. Un autre effet est à signaler pour les signaux collectés à 0.1 mbar.

Il apparaît de la figure (III-27), qu'au delà de la zone de confinement du plasma ($d > R_{st}$) l'intensité de la composante rapide devient plus importante que celle de la composante lente. En effet, vu que cette dernière est largement thermalisée dans ce cas, de moins en moins d'ions arrivent sur le collecteur en augmentant la distance cible-collecteur. Notons finalement que la composante rapide observée ici, n'a pas été détectée par imagerie rapide.

- Une autre population d'ions apparaît à 0.2 (troisième composante), 0.5 et 1 mbar (deuxième composante) respectivement pour des temps de 100 (8 cm), 45 (5.4 cm) et 31 μ s (4.5 cm) où les espèces du plasma sont largement thermalisées. Vu leurs temps d'apparition, cette population d'ions peut être constituée de molécules ou de nano-agrégats chargés. Cependant l'imagerie rapide a révélé un retour vers la cible des molécules formées dans le plasma. Cela nous amène à supposer que cette deuxième population est constituée plutôt de nano-agrégats qui sont formés au delà de la zone de confinement. L'agrégation en phase vapeur dans la zone de diffusion ($d > R_{st}$) a été déjà rapportée. Amoruso et al. en mesurant par spectrométrie de masse l'abondance des ions poly-atomique lors de l'ablation d'une cible d'YBCO sous une atmosphère de 0.2 mbar d'oxygène ont trouvé qu'un maximum d'agrégation se produit pour des distances supérieures à R_{st} (30 à 40 % d'ions sont poly-atomiques) [34]. De la même façon, Berardi et al. ont montré que dans la zone de diffusion plus la distance augmente plus l'abondance des nanoagrégats de masse ≥ 600 uma augmente [35].

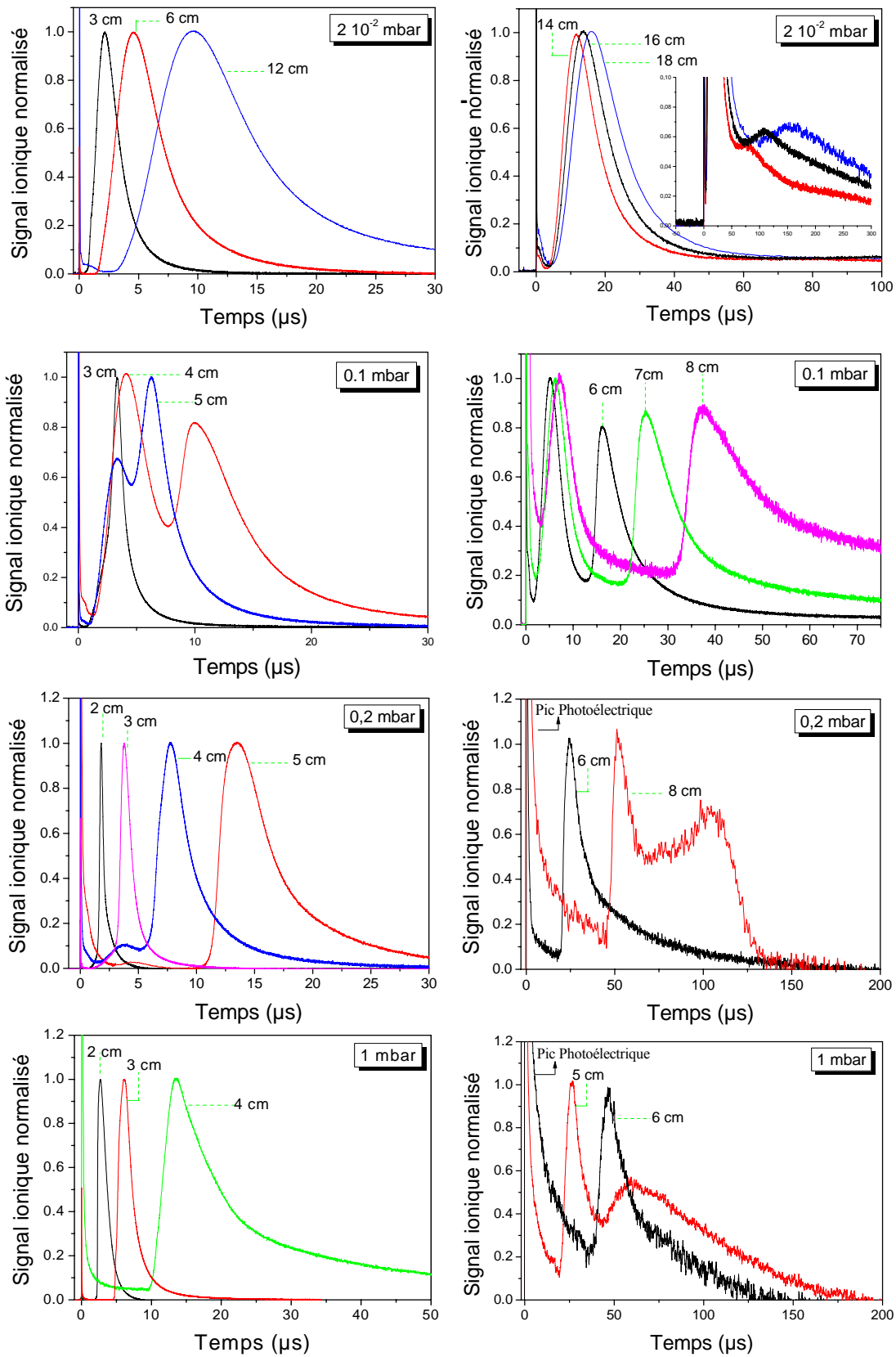


Figure III-27 : Signaux du collecteur de charge normalisés à 2×10^{-2} 0.1 et 0.2 et 1 mbar et à différentes distances.

A partir des signaux du collecteur comme ceux présentés sur la figure (III-27) nous avons eu accès à l'évolution spatio-temporelle des ions à différentes pressions (le temps étant pris au maximum du pic). Cette évolution est présentée sur la figure (III-28) où nous constatons les points suivants:

- A 10^{-3} mbar, l'expansion reste libre comme sous vide avec une vitesse au pic de 2×10^6 cm/s. C'est le cas de toutes les pressions inférieures à 10^{-2} mbar.

- A 2×10^{-2} , 0.1 et 0.2 mbar, le pic le plus rapide ne subit pas l'effet du gaz. Sa vitesse d'expansion pour les deux dernières pressions est de 1×10^6 cm/s. Alors, qu'elle est de 1.2×10^6 cm/s à 2×10^{-2} mbar. Dans les deux cas, elle reste inférieure à celle du vide. D'après Amoruso et al. cela est dû au fait que ce pic contient des ions qui ont subi un ralentissement à cause des collisions avec les molécules de l'oxygène [24, 33]. Le deuxième pic par contre subit l'effet du gaz et par conséquent sa vitesse d'expansion diminue en fonction du temps, comme c'est le cas du premier pic à 0.5 et 1 mbar. En plus pour ces deux dernières pressions, la deuxième composante d'ions semble ne pas subir l'effet du gaz ; leur vitesse d'expansion a été estimée à 2×10^4 cm/s à 0.5 mbar et 1×10^4 cm/s à 1 mbar. Cela confirme notre supposition que cette composante d'ions est formée de nano-agrégat. Ainsi vu leur masse, ils perdent moins d'énergie lors des collisions, ce qui justifie leur expansion linéaire. D'autre part vu qu'à 1 mbar le confinement du plasma est plus important, leur masse devrait être plus importante et par conséquent leur vitesse moindre.

- une approximation a été faite en utilisant l'expression d'une onde de choc sphérique non retardé ($d = a t^{0.4}$). Comme nous pouvons le constater, l'approximation s'accorde très bien avec nos points expérimentaux.

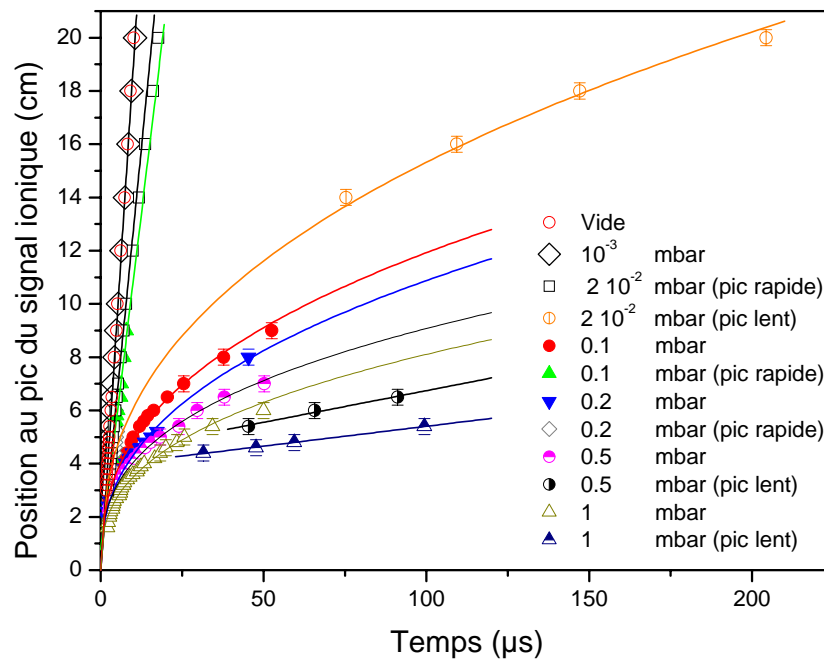


Figure III-28 : Evolution temporelle de la position du pic ionique à différentes pressions.

Enfin, nous pouvons dire que le fait que la vitesse d'expansion des ions qui sont les espèces les plus énergétiques du plasma est modulable par la pression du gaz, cela permet de choisir la vitesse et par conséquent l'énergie des espèces ablatées avec laquelle ils heurtent le substrat. A titre d'exemple, nous montrons sur la figure (III-29) l'évolution de la vitesse du pic (2) à 0.2 mbar ainsi que l'énergie des ions en fonction de la distance de différentes espèces supposées contribuer au signal ionique. Le calcul de la vitesse a été fait en dérivant la fonction qui a permis de simuler toute la courbe $d-t$. La fonction utilisée est celle décrivant la propagation d'une onde de choc non retardée ($d = a t^{0.4}$). Nous remarquons bien qu'à 4.3 cm de la cible qui est R_{st} à 0.2 mbar estimée par le modèle de force de viscosité, l'énergie des ions est considérablement réduite (ne dépassant pas les 3 eV) éliminant ainsi les effets de surface indésirables, provoqués par les fortes énergies cinétiques. Mais seulement, la présence d'une composante rapide peut induire ces effets de surfaces. Pour vérifier cet aspect, nous avons calculé l'énergie des ions à partir de la vitesse au pic de cette composante (10^6 cm/s). Nous avons trouvé que pour les ions du Sm, Nd, Ni et O, les énergies cinétiques sont respectivement 78, 75, 30 et 8 eV qui sont dans la gamme d'énergie cinétique tolérable (jusqu'à 100 eV). Le même résultat a été trouvé par Kwok et al. [36] où l'énergie cinétique a été calculée à partir du pic rapide pour être 47 eV, 65 eV and 100 eV pour Cu^+ , Y^+ and Ba^+ respectivement lors de l'ablation d'une cible d'YBCO. Cependant l'énergie des espèces

atomique a été trouvée de l'ordre de 1 eV (mesurée par spectroscopie d'émission) à la distance où des couches de meilleure qualité ont été déposées. Par conséquent, d'après les auteurs, la présence des espèces ioniques énergétiques aux distances correspondant aux meilleures couches obtenues a été d'un grand intérêt. Finalement, nous pouvons statuer que la présence du pic rapide dans une gamme de pression est d'un grand intérêt. En effet le fait qu'à la distance d'arrêt du plasma les espèces éjectées de la cible soient pratiquement thermalisées, la présence du pic rapide favorisera la mobilité des adatoms et par conséquent améliorera la qualité cristalline et morphologique des couches. Par conséquent, un des avantages de dépôt de couches minces par ablation laser à savoir la cristallisation des couches compactes et texturées (présence d'une orientation préférentielle) à basse température est retrouvée.

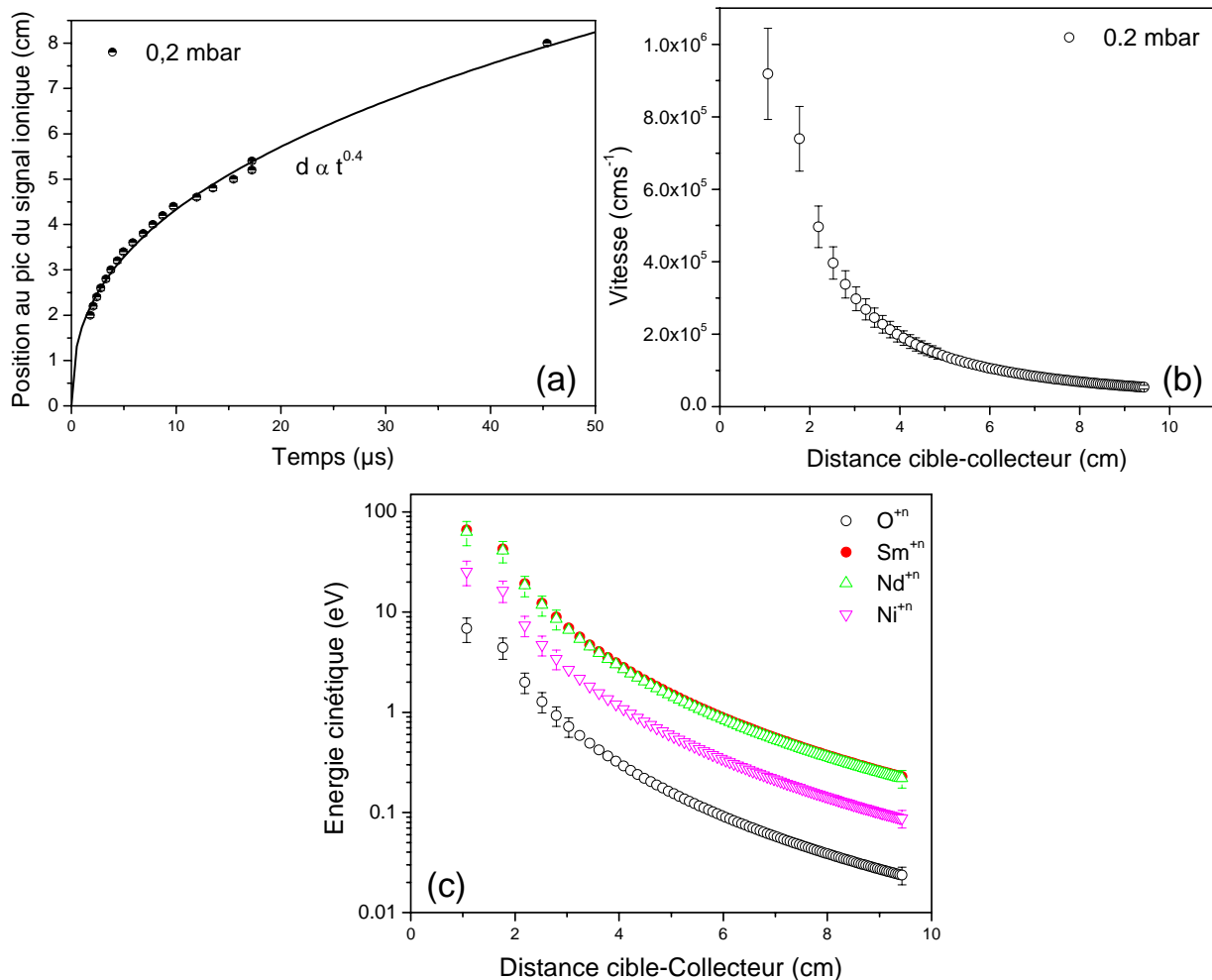


Figure III-29 : Evolution à 0.2 mbar et à 2 Jcm⁻² : (a) du pic de la composante ionique ralentie et du résultat de l'approximation en onde de choc sphérique ; (b) de sa vitesse d'expansion ; (c) de l'énergie des ions en fonction de la distance cible-collecteur.

IV. Corrélation imagerie-collecteur de charge

Afin de corréler les résultats de l'imagerie à ceux trouvés par collecteur de charge, nous avons tracé la position du front et du pic (maximum d'intensité pour l'imagerie et maximum de tension pour le collecteur) des différentes composantes du plasma en fonction du temps. L'objectif est de répondre à la question suivante : Ce que l'on voit par imagerie rapide représente-t-il réellement les dimensions du plasma ? Cette question est motivée par le fait que la majeure partie des espèces ablatées sont à l'état fondamentale et que le rayonnement UV est inaccessible pour nous vu la transmission de l'objectif que nous avons utilisé. La réponse est dans la figure (III-30) où les résultats obtenus sous vide et pour trois pressions d'oxygène 10^{-3} , 0.2 et 1 mbar sont présentés.

Nous constatons au vu de la figure (III-30) que pour 0.2 et 1 mbar, le front ionique et lumineux coïncident. Cependant un détachement se manifeste quand le front du plasma avoisine la distance d'arrêt. Le même constat est à faire pour le cœur du plasma. Cependant sous vide et à 10^{-3} mbar, le front du plasma lumineux coïncide avec le pic ionique, alors que le front ionique est bien en avant. Ainsi, sous ambiance d'oxygène et à partir d'une certaine pression représentant le seuil du début de l'interaction plasma-gaz, les dimensions du plasma lumineux représentent ses dimensions réelles, vu la ré-excitation. Cependant sous vide et à très faible pression, le front lumineux représente le pic ionique. Notons ici que la composante lente qui résulte de la deuxième décomposition observée par imagerie à 1 mbar est une composante qui ne contient pas de charges. Par conséquent la deuxième décomposition à cette pression ne concerne que les espèces neutres.

Notons ici que le front du pic ionique rapide semble ralentir (voir la courbe à 0.2 mbar). Nous supposons que c'est dû aux recombinaisons électron-ion qui peuvent être significatives sur le front.

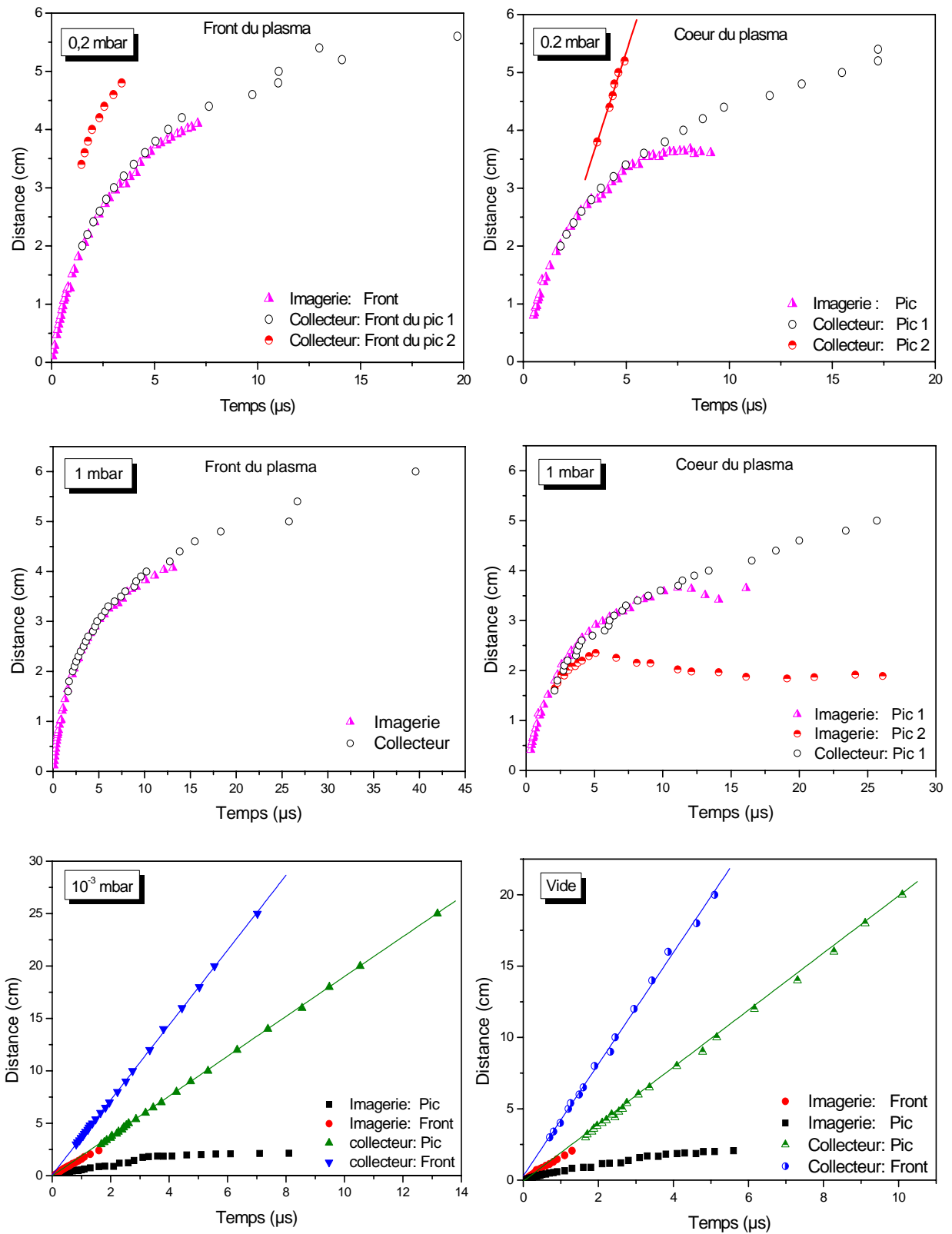


Figure III-30 : Corrélation entre la dynamique du plasma par imagerie rapide et par collecteur de charge.

V. Dépôt de couches minces $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$: Etude morphologique et stœchiométrique

V.1. Etude morphologique

Dans le but d'étudier l'effet de la distance d'arrêt du plasma sur les propriétés morphologiques et stœchiométriques, nous avons déposé une série de couches à différentes distances cible-substrat. Les substrats utilisés sont en silicium monocristallin Si (100) polioptique nettoyés comme précédemment décrit. La pression et la fluence laser ont été maintenues à 0.2 mbar et à 2 Jcm^{-2} . Le temps de dépôt ainsi que la fréquence laser ont été fixés à 30 mn et 5 Hz respectivement. La stœchiométrie a été étudiée par analyse EDS et la morphologie par imagerie MEB.

La figure (III-31) montre l'évolution de la morphologie en clivage (coupe transversale) des couches déposées pour des distances cible-substrat inférieure à la distance d'arrêt R_{st} du plasma ($d = 2$ et 3 cm), égale à R_{st} ($d = 4.3 \text{ cm}$) et supérieure à R_{st} ($d = 5, 6$ et 8 cm).

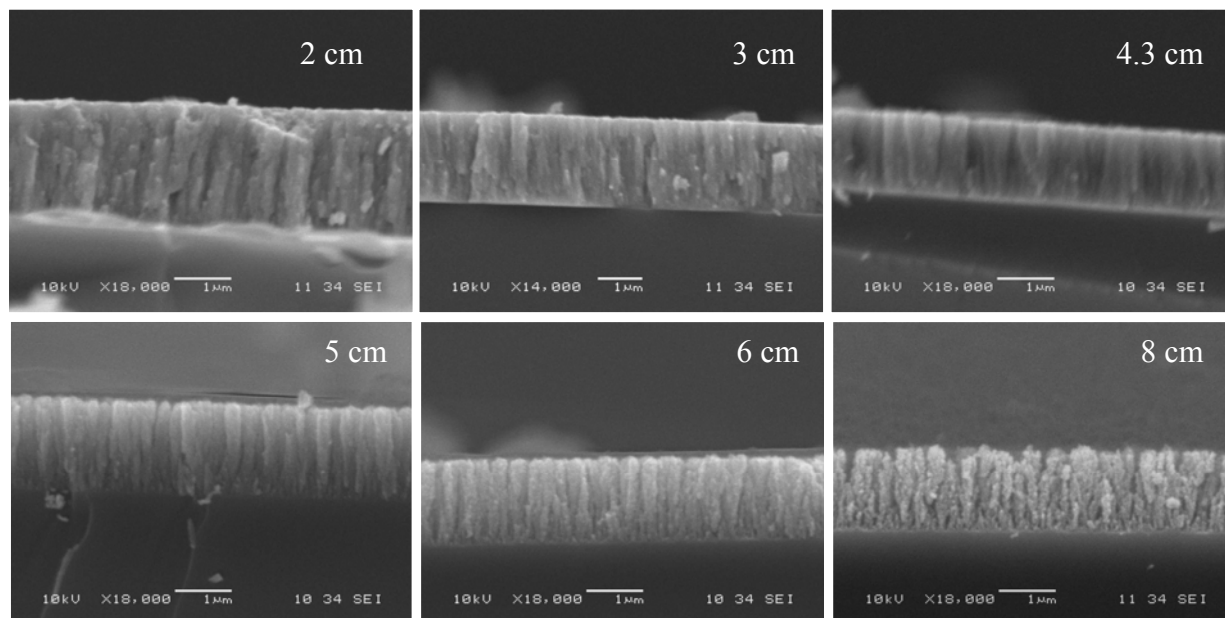


Figure III-30 : Evolution de la morphologie en clivage (coupe transversale) des couches déposées pour différentes distances cible-substrat.

De la figure (III-31) il apparaît que pour des distances inférieures à R_{st} les couches déposées sont compactes. Cela est du fait que d'une part pour ces distances les espèces ablatées restent énergétiques (jusqu'à 19 eV à 2 cm et 7.5 eV à 3 cm) et pour d'autre part le confinement du plasma est important. En effet, l'énergie cinétique élevée des espèces ablatées favorisent une croissance en surface c'est-à-dire une croissance 2D comme cela est discuté dans le chapitre I et le confinement du plasma favorise un taux de dépôt important et donc une densité des couches déposées élevée. Nous notons ici que la surface de la couche déposée à 2 cm (non apparent ici) est rugueuse du fait d'un fort bombardement des espèces ablatées. Pour la couche déposée à 4.3 cm ($d = R_{st}$), une structure colonnaire et compacte est bien apparente du fait que les espèces ablatées approche la thermalisation pour cette distance (les ions gardent une partie de leurs énergie cinétique jusqu'à 3 eV). Pour les distances supérieures à R_{st} , une croissance colonnaire reste présente. Cependant, la structure devient de plus en plus ouverte en augmentant la distance jusqu'à ce qu'elle devienne poreuse à 8 cm. En effet, la largeur des colonnes diminue et l'espacement entre les colonnes augmente signe d'une forte chute de la densité des couches. Un autre effet est à signaler concernant les couches déposées à 6 et 8 cm. Les colonnes de ses deux couches sont constituées d'un assemblage de nano-agrégats qui sont très apparents sur la couche déposée à 8 cm où leur taille est de l'ordre de 50 nm. Ce type de microstructure est reconnue comme étant le résultat d'une agglomération des espèces ablatées dans la phase gazeuse avant qu'elles ne se déposent sur le substrat [37-39]. Cette agglomération se produit quand la concentration et le temps de transit des espèces du plasma sont suffisants et quand leur énergie est complètement dissipée [37, 40]. Dans notre cas, il est clair que les deux dernières conditions sont satisfaites. Le temps d'arrivé des ions (temps au pic) sur le substrat placé à 8 cm est de 51 et 103 μ s pour le premier et le deuxième pic, alors qu'à 4 cm, il est de 3.8 et 8 μ s pour le pic rapide et le pic lent respectivement.

Bien qu'une micro-structure poreuse ne soit pas souhaitable dans notre cas, elle peut être essentielle dans d'autres applications telles que les capteurs de gaz (grande surface effective), où l'amélioration de la sensibilité de ces capteurs est demandée [41].

En utilisant les images précédentes, une estimation de l'épaisseur des couches déposées a été faite. La figure (III-32) montre l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction de la distance cible-substrat. Nous constatons qu'en augmentant la distance, de 2 à 4.3 cm, l'épaisseur des couches diminue du fait de l'augmentation du volume du plasma (chute de la densité) en s'éloignant de la surface de la cible. Le même constat est à faire pour

les couches déposées à des distances supérieures à 5 cm. Cependant les épaisseurs de ces dernières sont plus élevées que l'épaisseur de la couche déposée à 4.3 cm. Nous supposons que cela peut être justifié par le fait que la croissance suivant la normale à la surface du substrat est favorisée pour les distances supérieures à la distance d'arrêt du plasma. Ce qui peut donner une épaisseur (longueur des colonnes) plus importante malgré la chute du taux de dépôt (dépôt par diffusion).

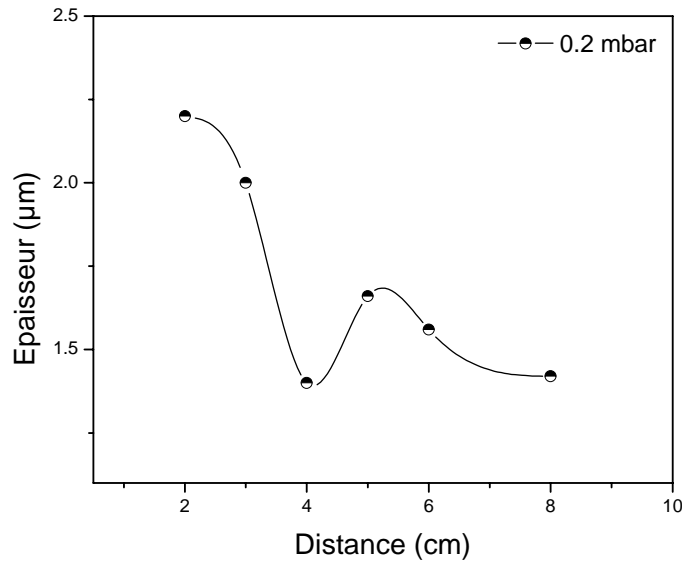


Figure III-32 : Épaisseur des couches déposées en fonction de la distance cible-substrat à 0.2 mbar et à 2 Jcm^{-2} .

Notons, que le taux de dépôt des couches déposées à 4 cm est de $0.05 \text{ \AA/impulsion}$ sous vide, alors qu'il est de $1.55 \text{ \AA/impulsion}$ à 0.2 mbar d'oxygène ($d = 4.3 \text{ cm}$), c'est-à-dire 31 fois la première valeur. Cela montre bien l'effet du confinement du plasma en présence d'un gaz ambiant d'une part et l'effet de la re-pulvérisation sous vide d'autre part.

Notons aussi, malgré que la distance d'arrêt du plasma dans les conditions des dépôts précédents est autour de 4 cm, des couches ont été déposées au delà de cette distance (jusqu'à deux fois R_{st}). Cela montre bien l'effet de la diffusion des espèces ablatées une fois que le plasma s'arrête. Ce qui est en bonne corrélation avec la dynamique des ions étudiée précédemment où des signaux du collecteur ont été obtenus bien au delà de la distance d'arrêt du plasma.

V.2. Etude stœchiométrique

L'étude de la stœchiométrie des couches déposées a été menée au moyen d'une analyse chimique élémentaire obtenue par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Nous montrons sur la figure (III-33) le résultat de notre analyse.

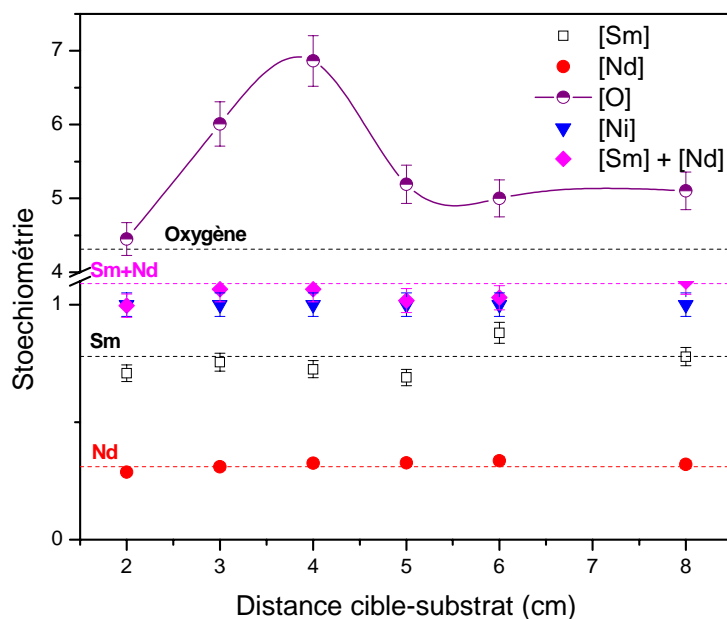
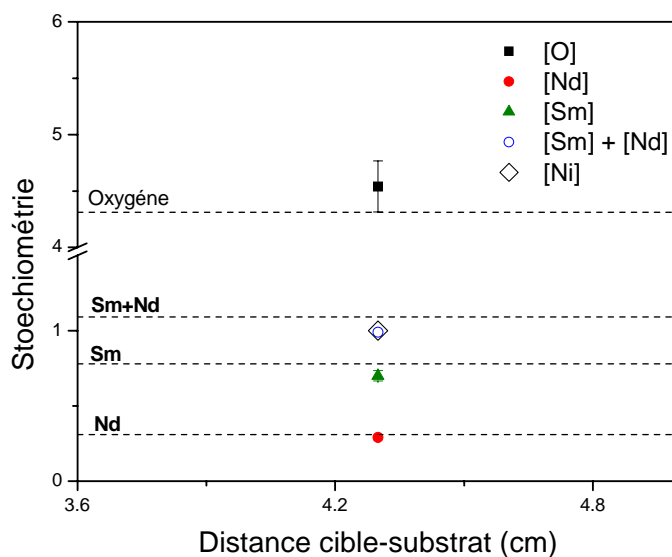


Figure III-33 : Stœchiométrie des couches déposées en fonction de la distance cible-substrat à 0.2 mbar et 2 Jcm^{-2} . La concentration des éléments déposés est normalisée par rapport à celle du Nickel. Les lignes en pointillées représentent la stœchiométrie de la cible.

Il apparaît bien qu'un maximum d'oxygénation concerne la couche déposée à la distance d'arrêt du plasma. Les couches déposées à des distances inférieures ou supérieures à cette distance présentent une défaillance en oxygène par rapport à la couche déposée à R_{st} . Pour $d \leq R_{st}$, le résultat trouvé est en très bon accord avec ce que nous avons trouvé lors de l'étude de la réactivité plasma-gaz. En effet, nous avons affirmé qu'à 0.2 mbar un taux de réactivité élevé est attendu le long de l'interaction plasma-gaz. Cela revient à dire que l'abondance des molécules d'oxydes est de plus en plus importante en se rapprochant de R_{st} . Cela justifie bien l'évolution du taux d'oxygène pour les couches déposées à $d \leq R_{st}$. Pour les distances $d > R_{st}$ où un régime de diffusion s'établit, vu que le coefficient de diffusion diminue quand la masse augmente, il est raisonnable d'admettre que le taux de molécules diminue quand d augmente. Ainsi, plus d s'éloigne de R_{st} de moins en moins de molécules atteignent le

substrat. Concernant la condition de stabilité de la phase $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ ($[\text{Sm}] + [\text{Nd}] = [\text{Ni}]$), elle est raisonnablement satisfaite pour toutes les distances. Ainsi, nous pouvons conclure que l'oxygène ambiant n'a pas eu d'effet apparent sur les cations. Cependant un effet très marquant apparaît sur le taux d'oxygène. Cependant, un effet marquant est à souligner. Le taux d'oxygène dans les couches déposées est plus élevé que celui de la cible. Nous supposons que cela est du fait de la structuration de la zone irradiée vu le nombre d'impulsion utilisé lors de dépôt (9000 impulsions donnant une moyenne de 600 tirs/site). Cette structuration peut en effet engendrer une surface ablatée effective plus élevée que la surface de focalisation. Cela conduit à une chute de la fluence laser (fluence effective) au cours de dépôt à des valeurs favorisant la désorption de l'oxygène qui va aller enrichir l'oxygénation des couches. La figure (III-34) où l'analyse EDS d'une couche déposée à 4.3 cm (R_{st}) de distance, 0.2 mbar de pression et pour 3000 impulsion laser (200 tirs/site), appuie bien notre interprétation. En effet, dans ce cas nous trouvons une stœchiométrie donnant le composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{NiO}_{4.54}$ qui est très proche de celui de la cible. Notons que dans ce cas la température de transition est de 67 °C. Notons aussi que le taux d'oxygène peut être modulé par la température du substrat et la pression de l'oxygène. Ceci nous offre l'avantage d'éviter toute carence en oxygène et de se rapprocher ainsi des propriétés idéales des composés RNiO_3 .



III-33 : Stœchiométrie de la couche déposée à 0.2 mbar, 2 Jcm^{-2} , 4.3 cm et 3000 impulsion laser.

Les lignes en pointillées représentent la stœchiométrie de la cible.

Bibliographie du chapitre III

- [1] E. A .F. Span, F. J. G. Roesthuis, D. H. A. Blank, H. Rogalla, *App. Surf. Sci.* **150**, 171(1999).
- [2] A.N. Khodan, S. Guyard, J. P. Contour, D. G. Crété, E. Jacquet, K. Bouzehouane, *Thin Solid Films*, **515**, 6422 (2007).
- [3] D. P. Norton, *Materials Science and Engineering*, **43**, 139 (2004).
- [4] S. Acquaviva, M.L. De Giorgi, *Appl. Surf. Sci.* **208–209**, 620 (2003).
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide, ed. 84, CRC Press LLC (2004).
- [6] S. Acquaviva, E. D’Anna, M.L. De Giorgi, M. Fernandez, A. Luches, G. Majni, S. Luby, E. Majkova, *Appl. Surf. Sci.* **248**, 286 (2005).
- [7] S. Lafane, T. Kerdja, S. Abdelli-Messaci, S. Malek, M. Maaza, *Appl. Phys. A*, **98**, 375 (2010).
- [8] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Nadjmabadi, A.C. Gaeris, *J. Appl. Phys.* **93**, 2380 (2003).
- [9] D. B. Geohagan: *Thin Solid Film*, **220**, 138 (1992)
- [10] S. Amoruso, A. Sambri, M. Vitiello, W. Wang: *Appl. Surf. Sci.* **252**, 4712 (2006)
- [11] A. Kushwaha, R. K. Thareja: *Applied Optics*, **47**, G65 (2008).
- [12] T. E. Itina, J. Hermann, P. Delaporte, and M. Sentis: *Phys. Rev. E*, **66**, 066406 (2002).
- [13] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Bendib, S. Malek, *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, 955 (2005).
- [14] Y. Tao, S. S. Harilal, M. S. Tillack, K. L. Sequoia, B. O’Shay, and F. Najmabadi, *OPTICS LETTERS*, **31**, 2492 (2006).
- [15] C. Phelps, C. J. Druffner, G. P. Perram, R. R. Biggers, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**,4447 (2007).
- [16] P.E. Dyer, A. Issa, P.H. key, *Appl. Surf. Sci.* **46**, 89 (1990).
- [17] S. H. Jeong, R. Greif and R. E. Russo. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 2578 (1999).
- [18] S. Mahmood, R. S. Rawat, M. Zakauallah, J. J. Lin, S. V. Springham, T. L. Tan, P. Lee, J. *Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 135504 (10pp) (2009).
- [19] E. Amer, P. Gren, M. Sjödaahl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 215502 (2008).
- [20] M.Jedynski, J. Hoffman, W. Mroz, Z. Szymanski, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 2230 (2008).
- [21] X. Zeng, X. Mao, S. Wen, R. Greif, R. E. Russo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 1132 (2004).

- [22] S. Trusso, E. Barletta, F. Barreca, F. Neri, *Appl. Phys. A*, **79**, 1997 (2004).
- [23] S. J. Lee, K. Imen, S. D. Allen, *J. Appl. Phys.* **74**, 7044 (1993).
- [24] S. Amoruso, J. Schou, J. G. Lunney, *Appl. Phys. A*, **92**, 907 (2008).
- [25] P.E. Dyer, A. Issa, P. H. Key, *Appl. Phys. Letter* **57**, 186-8 (1990).
- [26] J.Gonzalo, C. N. Afonso, J. M. Ballesteros, A. Grosman, C. Ortega, *J. Appl. Phys.* **82** (6) 3129 (1997).
- [27] S. Amoruso, B. Toftmann , J. Schou , R.Velotta , X.W ang, *Thin Solid Films* **453**, 562 (2004).
- [28] R.F. Wood, K.R. Chen, J.N. Leboeuf, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, *Phys. Rev.Lett.***79**, 1571 (1997).
- [29] R.F. Wood, J.N. Leboeuf, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, K.R. Chen, *Phys.Rev .B* **58**, 1533 (1998).
- [30] T.N. Hansen, J. Schou, J.G. Lunney, *Appl. Surf. Sci.* **184**, 138, (1999).
- [31] B. Thestrup, B. Toftmann, J. Schou, B. Doggett, J.G. Lunney, *Appl. Surf. Sci.* **33**, 208, (2003).
- [32] S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou, *Appl. Surf. Sci.* **248**, 323 (2005).
- [33] S. Amoruso, J. Schou, J.G. Lunney, *Europhys. Lett.* **76**, 436 (2006).
- [34] S. Amoruso, V. Berardi, A. Dente, N. Spinelli, M. Armenante, R. Velotta, F. Fusco, M. Allegrini, E. Arimondo, *J. Appl. Phys.* **78**, 494 (1995).
- [35] V. Berardi, S. Amoruso, N. Spinelli, M. Armenante, R. Velotta, F. Fusco, M. Allegrini, E. Arimondo, *J. Appl. Phys.* **76**, 8977 (1994).
- [36] H.S. Kwok, H.S. Kim, D.H. Kim, W.P. Shen, X.W. Sun, R.F. Xiao, *Appl. Surf. Sci.* **109-110**, 595 (1997).
- [37] W. O. Gordon, J. R. Morris, B. M. Tissue, *J. Mat. Sci.* **44**, 4286 (2009)
- [38] D. Dellasega, A. Facibeni, F. Di Fonzo, V. Russo, C. Conti, C. Ducati, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5248 (2009).
- [39] M. Fusi, V. Russo, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5334 (2009).
- [40] R.F. Wood, J.N. Leboeuf, K.R. Chen, D.B. Goehegan, A.A. Puretzky, *Appl. Surf. Sci.* **127/129**, 151 (1998).
- [41] A. Pereira , L. Cultrera, A. Dima, M. Susu, A. Perrone, H.L. Du, A.O. Volkov, R. Cutting, P.K. Datta. *Thin Solid Films* **497**, 142 (2006).

Conclusion générale

Une étude détaillée des différentes étapes du processus de dépôt de couche mince par ablation laser a été conduite. Ainsi une optimisation des paramètres principaux de dépôt à savoir la fluence laser, la pression d'oxygène et la distance cible substrat a été obtenue.

L'étude de l'effet de la fluence laser sur les propriétés des couches déposées sous vide a permis de situer la fluence laser dans une gamme optimale de $1.33-2 \text{ Jcm}^{-2}$. Cette gamme de valeurs a assuré une évaporation congruente des cations, une densité optimale des couches déposées et une faible contamination de la surface des substrats en particules (gouttelettes et débris).

L'étude de la dynamique du plasma par imagerie rapide sous vide et sous ambiance d'oxygène a révélé que le plasma est fortement affecté par la présence de l'oxygène. A partir de 2×10^{-2} mbar, l'apparition d'un front net du plasma, son confinement et ralentissement, son découplage et même son double découplage dans une gamme de pression de 0.5-5 mbar, sont autant d'effets qui sont apparus. Le temps pour lequel les phénomènes précédents apparaissent dépend de la pression de l'oxygène et de la fluence laser.

L'étude du deuxième découplage à 1 mbar de pression a montré qu'un recul vers la cible de la composante lente, supposée constituée de molécules d'oxydes, se produit. Vu l'importance des molécules d'oxydes dans l'oxygénation des couches, la distance cible-substrat dans ce cas devrait coïncider avec la distance pour laquelle le début du recul a été observé.

L'étude de l'évolution spatio-temporelle du front du plasma sous ambiance d'oxygène a révélé que l'expansion passe par trois régimes différents : linéaire où l'expansion est libre comme sous vide, en onde de choc où le plasma est fortement ralenti et finalement en régime de diffusion après que le plasma s'arrête. La distance d'arrêt du plasma diminue en augmentant la pression ou en diminuant la fluence laser.

L'application des différents modèles régissant de la dynamique du plasma dans une ambiance gazeuse a révélé que le modèle de Predtechensky et Mayorov est le seul modèle

qui permet une description complète de l'expansion et ce dans le cas des conditions expérimentales permettant une expansion hémisphérique du plasma avec une masse effective. Pour ces mêmes conditions, l'énergie du plasma estimée en utilisant le modèle de l'onde de choc non retardée était de 20 % de l'énergie de l'impulsion laser. Dans le cadre du même modèle et pour les trois fluences utilisées 1, 1.5 et 2 Jcm⁻², nous avons constaté qu'à faibles pressions (≤ 1 mbar), la masse du plasma calculée et mesurée coïncident. Cependant à des pressions élevées, la masse calculée devient plus grande que la masse mesurée. Néanmoins nous n'avons pas statué pour ce cas vu les incertitudes qui sont importantes. Finalement, l'application des coordonnées réduites proposées par Arnold et al. a montré que toutes les courbes $d-t$ se joignent approximativement en une seule courbe indépendamment de la pression.

Concernant la distance d'arrêt du plasma, son évolution en $P^{-1/3}$, en bon accord avec les prévisions du modèle de l'onde de choc, a été montrée. Cependant pour 2 Jcm⁻² et pour des pressions supérieures à 5 mbar, cette dernière évolue en $P^{-0.58}$. Nous avons attribué cela à la formation de nanoparticules.

L'étude de la réactivité entre les espèces ablatées et les molécules du gaz en présence d'une onde de choc a montré qu'à basse pression un taux de réactivité élevé est attendu. Ainsi pour une meilleure oxygénation des couches, ces basses pressions sont les mieux indiquées.

L'étude du plasma par collecteur de charge a révélé qu'à la distance d'arrêt du plasma obtenue par imagerie, l'énergie des ions est considérablement réduite évitant ainsi les phénomènes de surface non souhaitable comme la repulvérisation et l'implantation. Pour des pressions comme 0.1 et 0.2 mbar, un découplage du signal ionique en deux populations d'ions a été observé. Une première population subissant l'effet du gaz et donc ralentie et une deuxième qui subit peu cet effet et donc améliore la mobilité de surface des adatoms et par conséquent la qualité cristalline et morphologique des couches déposées. Une troisième population d'ions apparaît à 0.2, 0.5 et 1 mbar pour des temps où les espèces du plasma sont largement thermalisées. Vu que cette troisième population s'est formée au delà de la zone de confinement du plasma, cela nous a amené à supposer qu'elle est constituée plutôt de nano-agrégats chargés. Cela a été confirmé par l'étude dynamique des ions. En effet, nous avons trouvé que cette troisième population ne subit pas l'effet du gaz et que sa vitesse de déplacement est de l'ordre de 10^4 cms⁻¹.

En corrélant les résultats de l'étude de la dynamique du plasma par imagerie et par collecteur de charge, il ressort que pour les pressions où une interaction plasma-gaz a été observée par imagerie rapide, les dimensions du plasma lumineux représente réellement celle du plasma dans sa totalité (lumineux et non lumineux). Ce qui n'est pas le cas d'une faible interaction plasma- gaz.

L'étude de l'effet de la distance cible-substrat sur les propriétés des couches déposées a montré que la distance d'arrêt du plasma représente un meilleur compromis morphologie, stœchiométrie des couches. En effet, une meilleure oxygénation des couches et une structure colonnaire compact ont été trouvées à la distance d'arrêt. Aussi, nous avons montré l'effet du temps de dépôt ou encore le nombre de tirs par site irradié sur la stœchiométrie des couches et en particulier sur le taux d'oxygène dans les couches. Finalement, nous avons mis en évidence la formation de nanoparticules à basse pression (0.2 mbar) au delà de la distance d'arrêt du plasma. Ces nanoparticules représentent la troisième population d'ions observée par collecteur de charge.

Ainsi, après tout ce travail, nous pouvons dire qu'une forte corrélation existe entre la dynamique du plasma et les propriétés des couches déposées. Nous pouvons conclure aussi que la meilleure approche pour l'optimisation des paramètres de dépôt par ablation laser est d'étudier d'abord le plasma pour ensuite passer au dépôt. Cette approche permet, d'une part de mieux comprendre pourquoi la qualité des couches déposées n'est meilleur que dans une gamme limitée de paramètres de dépôt et d'autre part de mieux contrôler les propriétés des couches et d'en choisir ainsi des propriétés adéquates pour une application donnée.

En perspective, une étude extensive sur le dépôt de couches minces avec chauffage du substrat est prévue. Dans ce cadre, la variation de la pression d'oxygène et de la fluence laser, sont indiquées. Il serait aussi intéressant d'investir d'autre matériaux à transition de phase isolant-métal. Dans ce cas, l'oxyde de vanadium (VO_2) est le plus indiqué. Ainsi, une comparaison entre les performances de chaque matériau serait très enrichissante.