

Caractérisation du plasma généré lors de l'ablation laser de Ti, Zr et Hf en régime femtoseconde

D. Grojo, S. Bruneau et J. Hermann

*LP3, UMR 6182 CNRS, Université de la Méditerranée, Case 917,
13288 Marseille Cedex 9, France*

Résumé. L'ablation laser de métaux en régime femtoseconde est étudiée expérimentalement par le diagnostic *in-situ* du plasma. L'imagerie rapide à l'aide d'une camera CCD intensifiée permet de visualiser l'expansion 2-D du plasma et la spectroscopie d'émission résolue en temps et dans l'espace est utilisée pour déterminer la composition du plasma et pour caractériser l'expansion des espèces qui le composent. L'existence de deux composantes distinctes est démontrée et les paramètres d'expansion de chacune de ces composantes sont étudiés en fonction de la fluence laser et du matériau utilisé. Les résultats sont interprétés en terme de mécanismes fondamentaux responsables de l'ablation.

1. INTRODUCTION

L'amélioration de la compréhension des mécanismes fondamentaux impliqués lors de l'ablation laser en régime femtoseconde devrait permettre d'aider à l'optimisation des procédés tels que le micro-usinage, l'analyse de surface, ou le dépôt de couches minces par ablation de manière à ouvrir de réelles perspectives industrielles aux sources laser femtosecondes. Plusieurs modèles théoriques ont déjà été proposés pour décrire l'ablation laser dans ce régime. Ces descriptions utilisent des mécanismes très différents tels que l'ablation thermique [1], l'ablation électrostatique [2], l'explosion coulombienne [3] et l'explosion de phase [4]. Dans cette étude, l'imagerie rapide et la spectroscopie d'émission résolue en temps et dans l'espace sont utilisées pour contribuer à cet objectif d'amélioration de la compréhension des mécanismes. Les matériaux étudiés sont le titane, le zirconium et l'hafnium. Ces matériaux - appartenant tous à la colonne des métaux tétravalents de la classification périodique des éléments - ont des propriétés optiques et thermiques similaires mais des masses atomiques différentes. L'influence de la masse atomique et la fluence laser sont donc étudiés simultanément. La composition, la température et la forme du plasma obtenues en fonction de ces paramètres permet alors d'appuyer certaines hypothèses sur les mécanismes responsables de sa formation.

2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 1. Les expériences d'ablation sont réalisées en utilisant un laser Ti:Saphir (Spectraphysics, modèle Hurricane) ayant une durée d'impulsion de 100 fs et une énergie de 1 mJ au taux de répétition de 1 kHz. La longueur d'onde de travail est 800 nm. Un impact de 45 μm de diamètre est obtenu à l'aide d'une lentille de focalisation ($f = 50$ mm). L'énergie est ajustée en utilisant des atténuateurs calibrés. Dans ces conditions, la fluence laser incidente a pour valeur maximale accessible environ 18 J cm^{-2} . Le nombre d'impulsions appliquées est contrôlé à l'aide d'un obturateur mécanique. Les substrats métalliques sont placés dans une chambre à vide (vide résiduel 10^{-4} Pa) équipée d'axes de translation motorisés permettant de maîtriser le déplacement du support des substrats et de la lentille de focalisation. Les expériences sont réalisées sous basse pression d'hélium (500 Pa). L'imagerie rapide du plasma d'ablation est réalisée à l'aide d'un objectif (Tamron 70-210 mm, 1:3.8-4) et d'une caméra CCD intensifiée (Andor, modèle iStar) permettant d'obtenir une résolution temporelle de 5 ns. Les analyses spectroscopiques sont réalisées avec deux spectromètres. Un spectromètre de longueur

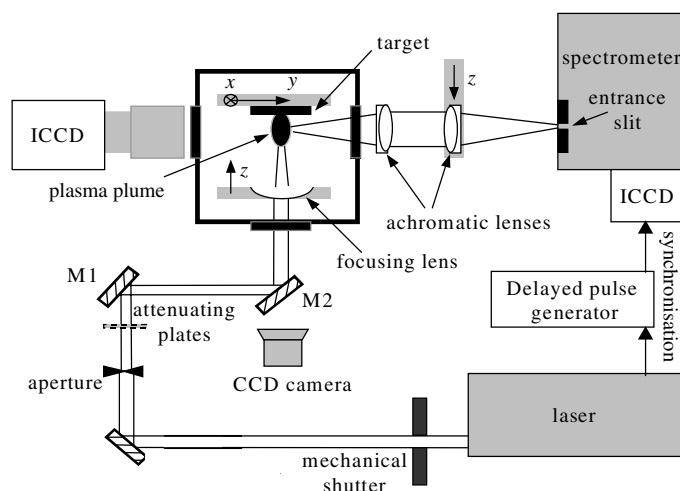


Figure 1. Dispositif expérimental.

focale 1 m est utilisé pour analyser les raies d'émission des atomes et des ions présents alors que l'émission continue provenant de la composante lente de plasma est détectée avec un spectromètre de basse résolution de longueur focale 0.3 m. Dans les deux cas, le panache d'ablation est imagé sur la fente d'entrée du spectromètre via deux lentilles achromatiques de focales 200 et 400 mm de manière à obtenir un grandissement $\times 2$. La largeur de la fente d'entrée des spectromètres étant de $100 \mu\text{m}$, l'émission capturée provient d'une « tranche » de plasma parallèle à la cible d'épaisseur $50 \mu\text{m}$. La distance z de la zone d'observation par rapport à la surface du matériaux est modifiée en translatant la lentille de focale 400 mm le long de l'axe z . La détection de photons à la sortie des spectromètres est réalisée en utilisant la matrice CCD intensifiée avec une porte d'observation de 10 ns. Des fenêtres spectrales de largeur 6 et 280 nm sont respectivement observée avec les spectromètres de haute résolution ($\lambda/\Delta\lambda = 1 \times 10^4$) et basse résolution ($\lambda/\Delta\lambda = 4 \times 10^2$). La résolution spatiale selon l'axe parallèle à la fente d'entrée du spectromètre est d'environ $30 \mu\text{m}$ pour les deux cas. Le dispositif est calibré en intensité en utilisant une lampe à filament de tungstène (Oriel, modèle 63358). La synchronisation entre le laser et la détection ICCD est réalisée en utilisant le signal de déclenchement des cellules de pockels de l'amplificateur femtoseconde.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Expansion du plasma d'ablation

La figure 2 présente les images obtenues pour différentes conditions expérimentales et pour différents retards entre l'impact du laser sur la surface et la fenêtre d'observation de 5 ns. Les colonnes (a) et (b) correspondent respectivement à l'ablation de Ti pour des fluences $F_{las} = 1.8$ et $9 \times 10^{-2} \text{ J cm}^{-2}$. Les images de la colonne (c) sont enregistrées pendant l'ablation de Hf pour $F_{las} = 1.8 \text{ J cm}^{-2}$. Le nombre d'acquisitions (accumulation) et le gain de l'ICCD sont ajustés durant les enregistrements pour compenser la baisse de l'intensité d'émission de plusieurs ordres de grandeur en quelques μs . Les représentations utilisent une échelle logarithmique en intensité qui permet de mettre en évidence la présence de deux composantes distinctes avec des vitesses d'expansion et des évolutions en intensité différentes. Ceci est encore plus facilement visible à partir des distributions en intensité en fonction de la distance à la cible $I(z)$ donnés sur la figure 3. Les tracés $I(z)$ sont obtenus en moyennant le signal sur plusieurs lignes de pixels autour de l'axe de symétrie du plasma (voir image $t = 3 \mu\text{s}$ de la figure 2) et normalisés pour faciliter la comparaison. L'intensité détectée pour $z < 0$ est attribuée à la réflexion de l'émission de la plume

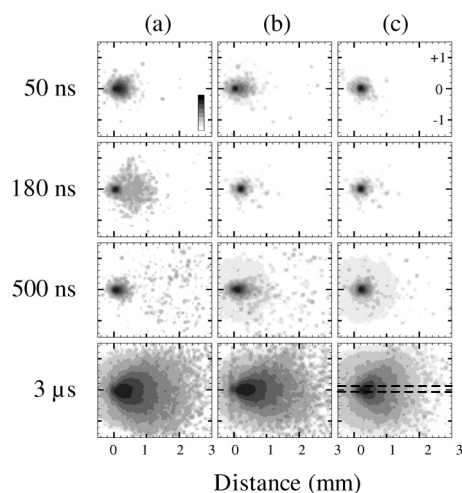


Figure 2. Images du plasma pour différentes conditions (a) Ti ; 1.8 J cm^{-2} (b) Ti ; $9 \times 10^{-2} \text{ J cm}^{-2}$ (c) Hf ; 1.8 J cm^{-2} .

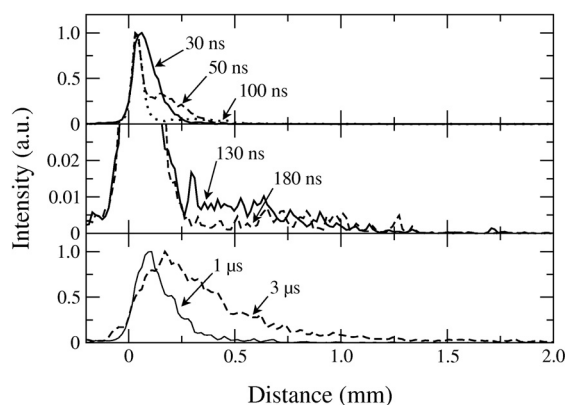


Figure 3. Distribution de l'intensité en fonction de z . pour l'ablation de Ti avec $F_{las} = 1.8 \text{ J cm}^{-2}$.

d'ablation par la surface de la cible. Pour $t = 50 \text{ ns}$, les deux composantes sont clairement identifiées. La composante lente à proximité de la cible est caractérisée par la plus forte intensité. La composante rapide a une intensité 3 fois plus faible et un maximum situé à une distance d'environ 0.15 mm . L'intensité émise par la composante la plus rapide décroît rapidement en fonction du temps tandis que le maximum est déplacé vers des distances plus grandes. L'estimation à 10^6 cm s^{-1} de la vitesse de propagation de cette composante est une valeur typique pour les atomes et ions produits lors de l'ablation laser de métaux [5]. La composante lente a une vitesse d'expansion de l'ordre de 10^4 cm s^{-1} . Par rapport à la composante rapide, qui se caractérise par une distribution de vitesse avec un centre de masse $u_{CM} > 0$, la composante la plus lente s'élargit sans véritablement quitter la surface. Une vitesse de centre de masse $u_{CM} = 0$ est caractéristique d'un processus d'ablation sans collision élastique [6]. Un comportement similaire d'expansion est observé lors de l'ablation de Ti pour différentes fluences et des conditions expérimentales identiques. Excepté la baisse du rapport entre l'intensité de la composante rapide et lente pour des temps brefs, les images sont très similaires. Ceci indique que le changement de fluence ne modifie pas significativement les comportements d'expansion de la plume d'ablation. Par contre, comme le montre

la figure 2 pour l'ablation de Hf, la masse atomique du matériau irradié a une forte influence sur les vitesses d'expansion.

3.2 Composition et température du plasma

L'analyse spectroscopique de la composante rapide à l'aide du spectromètre de haute résolution permet de mettre en évidence la présence d'atomes et d'ions et de les identifier grâce à leurs raies caractéristiques. La température est alors estimée en comparant les spectres expérimentaux à ceux calculés numériquement pour un plasma sous l'hypothèse de l'équilibre thermique local. L'émission continue de la composante lente et observée pour des temps longs soutient l'hypothèse de la présence de nano-agrégats chauds. La température de cette composante est alors estimée à partir de la position en longueur d'onde du maximum d'émission du corps « noir » en utilisant la loi de Wien corrigée sous l'approximation de Rayleigh ($r \ll \lambda$) $T \approx \kappa/1.2 \lambda_{max}$, où κ est la constante de Boltzmann.

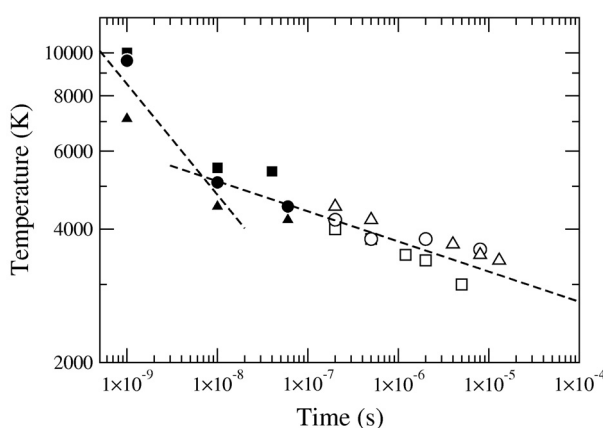


Figure 4. Evolution temporelle de la température du plasma Carré = Ti; Rond = Zr; Triangle = Hf plein = Composante rapide; vide = composante lente.

Les températures obtenues en fonction du temps sont présentées sur la figure 4. Les valeurs pour $t < 100$ ns résultent de l'analyse des spectres issus des atomes et des ions de la composante rapide alors que celles obtenues pour $t > 100$ ns sont déduites de l'émission continue de la composante lente. La distance d'observation est ajustée au maximum d'émission sur le même principe que les analyses de temps de vol (présentés ci dessous). Pour les temps les plus brefs aucun retard entre l'impulsion laser et la porte d'observation de 10 ns n'est appliqué. Par conséquent, les mesures correspondent à une intégration sur les premières nanosecondes durant lesquels la plume d'ablation subit de grandes modifications en densité et température. La figure 4 montre une forte décroissance de $T \approx 1 \times 10^4$ à 5×10^3 K dans les premières nanosecondes. Elle est attribuée à un processus d'expansion quasi-adiabatique durant lequel l'énergie thermique est transformée en énergie cinétique. Cette forte baisse de température favorise la formation de nano-agrégats par condensation. Ensuite, pour des temps supérieurs à quelques nanosecondes, la baisse en température est plus lente. Durant la phase d'expansion, les pertes radiatives et les échanges de chaleur avec le gaz ambiant sont vraisemblablement les mécanismes principaux de perte d'énergie pour la composante rapide. De plus, la température des nano-agrégats peut diminuer comme conséquence de l'évaporation. La figure 4 montre des températures de nano-agrégats supérieures aux températures de fusion de Ti, Zr et Hf pour des temps allant jusqu'à 10^{-4} s. Ceci indique que les nano-agrégats demeurent liquides jusqu'à ces temps. Des observations similaires ont été réalisées indépendamment de la fluence.

3.3 Mesures de temps de vol (T.O.F.)

Les intensités d'émission des raies atomiques et ioniques sont mesurées en fonction du temps pour différents z . Le temps t_{max} correspondant au maximum d'émission augmente avec la distance à la cible z . La pente du tracé $z = f(t_{max})$ représente alors la vitesse la plus probable des espèces $u_p = \Delta z / \Delta t_{max}$ [6]. Il a été vérifié que sous 500 Pa d'hélium, la vitesse la plus probable reste équivalente à celle que l'on obtient sous vide pour des distances allant jusqu'à 0.4 mm. Au delà de cette distance, les collisions entre les espèces ablatées et les atomes du gaz ambiant amortissent significativement l'expansion de la plume. Les résultats obtenus pour les mesures de temps de vol sont présentés sur la figure 5 pour les ions (a), les atomes (b) et les nano-agrégats (c). En accord avec leurs masses plus grandes, le régime d'expansion linéaire est plus important pour les nano-agrégats. La table 1 résume les valeurs obtenues pour les vitesses et énergies cinétiques. On note alors que les vitesses les plus probables sont telles que l'énergie cinétique est constante pour les différents matériaux aussi bien pour les atomes que pour les ions. L'indépendance de l'énergie cinétique par rapport à la masse est compatible avec l'hypothèse d'un mécanisme d'ablation de type thermique. En effet, sous cette hypothèse, pour des matériaux aux propriétés thermiques et physiques similaires, on prévoit des températures de plasma similaires (fig. 4), et par conséquent des énergies cinétiques identiques (table 1). Comme le montre la table 1, les vitesses caractéristiques des nano-agrégats sont environ deux ordres de grandeur plus faibles que les atomes et les ions. Ceci tend à montrer que les nano-agrégats pourraient être directement éjectés de la surface plutôt que formés par condensation dans la plume d'ablation.

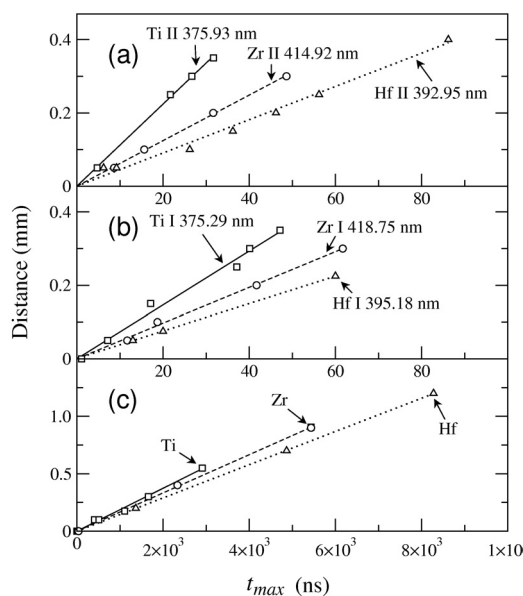


Figure 5. Temps de vol déterminés pour les ions (a) atomes (b) et nano-agrégats (c); $F_{las} = 1.8 \text{ J cm}^{-2}$.

Tableau 1. Vitesses les plus probables mesurées à partir des mesures de temps de vol (figure 5).

	Ions		Atomes		Nano-agrégats
	$U_p(\text{cm s}^{-1})$	$E_{kin}(\text{eV})$	$U_p(\text{cm s}^{-1})$	$E_{kin}(\text{eV})$	$U_p(\text{cm s}^{-1})$
Ti	1.1×10^6	30	7.5×10^5	14	1.9×10^4
Zr	6.2×10^5	18	4.9×10^5	11	1.8×10^4
Hf	4.6×10^5	20	3.5×10^5	11	1.5×10^4

4. CONCLUSION

La caractérisation du plasma d'ablation des métaux en régime femtoseconde montre que les énergies cinétiques des espèces éjectées sont quasi-indépendantes de la fluence laser [7] utilisée et de la masse atomique alors que l'intensité d'émission et donc la quantité de matière ablatée augmente bien avec la fluence laser. Un mécanisme d'ablation basé sur des effets électrostatiques [2-3] qui s'accompagnerait d'une énergie cinétique augmentant avec l'énergie déposée est alors incompatible avec ces observations. Ces résultats indiquent donc que l'énergie absorbée par les électrons est redistribuée dans le système électronique avant la thermalisation rapide avec les ions. Les résultats de diagnostic du plasma montrent aussi que l'ablation s'accompagne de la formation d'un mélange d'une vapeur d'espèces atomisées et de nano-aggrégats liquides supportant l'hypothèse d'un mécanisme d'ablation nommé « explosion de phase » [4]. La présence de nano-aggrégats est alors susceptible d'influer sur les performances qualitatives du micro-usinage par lasers femtosecondes en perturbant le faisceau pour des taux de répétition élevés.

Remerciements

Ce travail est soutenu par la ville de Marseille, par PACA et par CG 13 dans le cadre de la Plate-forme Interdisciplinaire Ablation Laser et Applications (PIALA).

Bibliographie

- [1] D. Perez and L.J. Lewis, Phys. Rev. Lett. **89**, 255504 (2002)
- [2] E.G. Gamaly, A.V. Rhode, B. Luther-Davies and V.T. Tikhonchuk, Physics of Plasmas **9**, 949 (2002)
- [3] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld and E.E.B. Campbell, Phys. Rev. B **62**, 13167 (2000)
- [4] L.V. Zigilei, Appl. Phys. A **76**, 339 (2003)
- [5] M. Ye and C.P. Grigoropoulos, J. Appl. Phys. **89**, 5183 (2001)
- [6] R. Kelly and R.W. Dreyfus, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **32**, 341, (1988)
- [7] D. Grojo, J. Hermann, S. Bruneau and T. Itina, SPIE **5581**, 433, (2004)