UNIVERSITÉ FRANÇOIS - RABELAIS

DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE Santé, Science et Technologie

Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés

UMR CNRS CEA 6157

THÈSE présentée par :

Jean-François LAGRANGE

Soutenue le : **17 décembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université François – Rabelais de Tours**

Discipline / Spécialité : Physique des Plasmas

Etude spectroscopique et imagerie rapide d'une plume d'ablation laser obtenue à partir de cibles céramiques d'oxydes complexes ($CaCu_3Ti_4O_{12}$ et $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$)

THÈSE dirigée par :

M. MOTRET Olivier	Professeur, LEMA, Université François – Rabelais de Tours

RAPPORTEURS :

M. CHERON Bruno	Professeur, CORIA, Université de Rouen
M. PELLERIN Stéphane	Professeur, GREMI, Université d'Orléans

JURY :

M. CHERON Bruno	Professeur, CORIA, Université de Rouen
M. GERVAIS François	Professeur, LEMA, Université François – Rabelais de Tours
M. HERMANN Jörg	Directeur de Recherche, LP3, Université d'Aix – Marseille II
M. MILLON Eric	Professeur, GREMI, Université d'Orléans
M. MOTRET Olivier	Professeur, LEMA, Université François - Rabelais de Tours
M. PELLERIN Stéphane	Professeur, GREMI, Université d'Orléans
M. WOLFMAN Jérôme	Chargé de Recherche, LEMA, Université François – Rabelais de Tours

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire LEMA à l'Université de Tours. Je tiens tout d'abord à remercier son directeur, François Gervais, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et également de me faire l'honneur de participer au jury.

Je remercie aussi très chaleureusement Olivier Motret d'avoir encadré cette thèse. Je tiens également à le remercier pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces années de thèse. J'ai apprécié ses compétences scientifiques et ses qualités humaines.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Bruno Chéron, Professeur de l'Université de Rouen, et M. Stéphane Pellerin, Professeur de l'Université d'Orléans, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

J'adresse ma sincère reconnaissance à Eric Millon, Professeur de l'Université d'Orléans, Jörg Hermann Directeur de Recherche au CNRS, Jérôme Wolfman, Chargé de Recherche au CNRS, pour leurs participations au jury de thèse. De plus, sans la collaboration de M. Hermann pour la simulation de spectres, et le soutien technique sur l'ablateur de M. Wolfman, cette thèse n'aurait pu aboutir.

Merci également aux « anciens » thésards, Yaouen et Romain pour les pauses café et ces sympathiques soirées thésards. Et les actuels : Tristan, Mohamed (Momo), Slava, Nicolas, rappelez-vous de cette expression : « Engagez-vous qu'y disaient… engagez-vous.». Ainsi que les autres « Zouzous » : Christophe, Cécile, Sébastien L., Sébastien B., Anne-Elizabeth, Sylvain. Par les bons moments passés ensemble et les services rendus, ils ont quelque part contribué à ce travail.

Une pensée va à l'ensemble des personnes du laboratoire, et personnel du département de Physique qui n'ont pas été cités.

Je tiens, finalement, à remercier ma famille qui m'a soutenu durant cette dure épreuve qu'est la thèse.

Résumé

Nous présentons dans ce mémoire les résultats concernant la caractérisation spectroscopique spatiotemporelle de plasmas d’ablation laser obtenus à partir de cibles de céramiques d'oxydes complexes (CCTO et BSTO). Nos mesures montrent que les différentes espèces constituant le plasma évoluent de façons similaires quelque soit leur degré d'ionisation et ceci pour l'ensemble des conditions de pression et de fluence explorées. Nous montrons aussi que dans les premiers instants suivant l'impact laser, le plasma est fortement non-uniforme et se propage selon une seule dimension, il s’uniformise par la suite et s'expanse alors dans les trois dimensions. Une collaboration avec le laboratoire LP3 (Université de Marseille) nous a permis d'estimer les paramètres caractéristiques du plasma (température, densité électronique, épaisseur) à partir de la confrontation entre nos spectres expérimentaux et les résultats de la simulation de la radiance spectrale du plasma. A partir de cette confrontation, nous confirmons qu'il existe une forte corrélation entre l'inhomogénéité du plasma et son type d'expansion. Grâce à l'analyse spectrale il a été possible d'identifier et de quantifier des polluants présents dans les cibles, nous avons pu ainsi estimer des concentrations minimales pouvant atteindre la dizaine de ppm selon le type de polluant.

Mots-clés : Ablation laser, spectroscopie d’émission, propagation de plasma, plasma non-homogène, simulation de spectre.

Abstract

From the laser ablation of complex oxide ceramics (CCTO and BSTO), characterisation by time-space resolved spectroscopy and fast imaging are shown in this dissertation. By the measurements, we noticed a similar development of all species of the plasma, for any ionisation degree, in any explored pressure and explored fluence. During the first times after laser impact, plasma is highly non-uniform and moves forward only one dimension. Afterwards, plasma expands uniformly in three dimensions. From collaboration with the LP3 laboratory (Marseille University), we succeeded in estimating plasma parameters (temperature, electronic density, thickness) from fits of experimental spectra with simulated ones. From those fits, we bore out the correlation between plasma non-uniformity and expansion kind. By spectral analysis it was possible to identify and quantify pollutants from targets. Depending on the pollutant, we were able to estimate weak concentrations, as low as few tens ppm.

Keywords : Laser ablation, emission spectroscopy, plasma propagation, non-uniform plasma, spectrum simulation.

Table des matières

Liste des tableaux 15

Liste des figures 17

Liste des annexes 23

Introduction 26

1. Technique de dépôt par ablation laser 31

1.1. Les différentes technique de dépôt 31

1.1.1. Les dépôts par procédés physiques 31

1.1.1.1. Evaporation 31

1.1.1.2. Pulvérisation 32

1.1.1.3. Ablation laser 32

1.1.2. Les dépôts par procédés chimiques 33

1.2. Avantages et inconvénients de la PLD 33

1.2.1. Avantages de la PLD 35

1.2.2. Inconvénients de la PLD 36

1.3. Ablation laser d'oxydes complexes 37

2. Spectroscopie de plasma à l'Equilibre Thermodynamique Local 41

2.1. Notions d'équilibre 41

2.1.1. Loi de Saha 41

2.1.2. Loi de Boltzmann 42

2.1.3. Loi de Planck 42

2.1.4. Critères d'ETL 43

2.2. Les différents types de plasma 44

2.2.1. Plasmas optiquement minces et uniformes 44

2.2.2. Plasmas optiquement épais et uniformes 45

2.2.3. Plasmas non-uniformes 47

2.2.4. Corps noir 48

2.3. Les différents types d'élargissements 49

2.3.1. Elargissement naturel 49

2.3.2. Elargissement Doppler statistique : 49
2.3.3. Elargissement collisionnel, ou élargissement de pression 51
2.3.4. Fonction d'appareil 53
2.3.5. Allure du profil 54

3. Dispositif expérimental 59
3.1. Ablateur laser 59
3.1.1. Bâti de dépôt 60
3.1.2. Laser 62
3.1.3. Cibles 62
3.1.3.1. Elaboration du $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 62
3.1.3.2. Elaboration du $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (x = 0,6 et 0,5) 63
3.2. Spectroscopie d'émission optique et imagerie 63
3.2.1. Spectroscopie d'émission optique 63
3.2.2. Imagerie 66
3.2.3. Etalonnage et réglage 67
3.2.3.1. Fonction d'appareil 67
3.2.3.2. Calibration en intensité 68
3.2.3.3. Grandissement 69

4. Simulation de spectres d'ablation laser 72
4.1. Etat de l'art 72
4.2. Le code LTESpec 73
4.2.1. Description du code LTESpec 73
4.2.2. Paramètres clés 75
4.2.2.1. Température électronique 75
4.2.2.2. Densité électronique 77
4.2.2.3. Epaisseur 78
4.2.3. Aspect global des spectres simulés UV-visible-NIR selon la nature du plasma 79
4.2.3.1. Plasma uniforme optiquement mince 80
4.2.3.2. Plasma uniforme optiquement épais 80
4.2.3.3. Plasma non-uniforme optiquement épais 81
4.3. Conclusion 83

5. Résultats et discutions 87

5.1. Etude du $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 87

5.1.1. Imagerie et temps de vol 87

5.1.1.1. Expansion du plasma 87

5.1.1.1.1. Répartition des espèces 87

5.1.1.1.1.1. Répartition globale de la plume 87

5.1.1.1.1.2. Répartition par espèces 89

5.1.1.1.2. Géométrie de la plume 92

5.1.1.2. Temps de vol et distance d'arrêt 95

5.1.1.2.1. Temps de vol 95

5.1.1.2.2. Vitesse et distance d'arrêt 101

5.1.2. Estimation de l'ETL 112

5.1.3. Résultats spectroscopiques 115

5.1.3.1. Choix des gammes spectrales 115

5.1.3.2. Etude en fonction du temps 118

5.1.3.3. Etude longitudinale 121

5.1.3.4. Stœchiométrie de la cible 124

5.2. Etude du $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 126

5.2.1. Effets de la fluence et de la pression par imagerie sur BSTO-0,6 126

5.2.2. Caractérisation longitudinale et radiale du BSTO-0,6 par spectroscopie 133

5.2.2.1. Caractérisation longitudinale 135

5.2.2.2. Caractérisation radiale 139

5.2.3. Influence du dopage en strontium de la cible de BSTO sur le plasma d'ablation 142

5.3. Quantification de traces d'éléments polluants contenus dans les cibles de BSTO et CCTO 144

5.4. Conclusion 147

Conclusion 150

Bibliographie 155

Annexes 167

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Comparaison qualitative de différentes techniques [2] 34
Tableau 1.2 : Matériaux typiques déposés par différentes techniques [2] 35
Tableau 2.1 : Valeurs typiques d'élargissements (en pm) pour un plasma d'ablation laser en prenant principalement exemple sur des transitions du calcium. 55
Tableau 3.1: Longueurs d'onde d'observation et largeurs à mi-hauteur des filtres utilisés. 67
Tableau 5.1 : Transitions observées, en imagerie sur le CCTO, selon la longueur d'onde centrale du filtre. 89
Tableau 5.2 : Caractéristiques des transitions des raies de Ti I, Ti II, Ca I, Ca II, Cu I et O I utilisées pour la TOF par PM. 97
Tableau 5.3 : Valeurs de vitesse initiale et de distance parcourue en fonction de la fluence et de la pression. 108
Tableau 5.4 : Surface d'impact et énergie laser donnant la fluence utilisée pour la distance d'arrêt avec l'imagerie et avec le PM. 110
Tableau 5.5 : Densité électronique limite d'ETL selon différents critères, pour une température de 11600 K déterminée pour le Ti I. 113
Tableau 5.6 : Caractéristiques des transitions [50,51] des deux gammes spectrales choisies pour le CCTO. 117
Tableau 5.7 : Valeurs des élargissements et déplacements Stark du Ca II tirées de la littérature 118
Tableau 5.8 : Pourcentage des concentrations en masse selon la stœchiométrie de la cible et énergies d'ionisation des différents éléments du plasma. 124
Tableau 5.9 : Composition des cibles et des dépôts de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ par TEM. Le titane est pris comme référence. La précision des mesures est de l'ordre de 2 %. 125
Tableau 5.10 : Transitions observées, en imagerie sur le BSTO, selon la longueur d'onde centrale du filtre. 127
Tableau 5.11 : Valeurs de vitesse initiale et de distance d'arrêt en fonction de la pression, pour trois fluences 131
Tableau 5.12 : Caractéristiques des transitions [50,51] des deux gammes spectrales choisies pour le BSTO 134
Tableau 5.13 : Valeurs des élargissements et déplacements Stark du Ba II tirées de la littérature. 135

Tableau 5.14 : Données spectroscopiques des raies de Ca II et Na I observées. 145

Liste des figures

Figure 2.1 : Profil d’émission non absorbé (rouge) et auto-absorbé dans un milieu dense et uniforme (noir). 46
Figure 2.2 : Schéma d’absorption dans un milieu non-uniforme constitué de deux zones uniformes. 47
Figure 2.3 : représentation de la géométrie pour l'équation (2.19). 48

Figure 3.1 : Dispositif d'ablation laser. 59
Figure 3.2 : Schéma du barilier et de sa tuile de protection refroidie, vue côté visée optique. 61
Figure 3.3 : Synoptique du bâti d'ablation laser. 61
Figure 3.4 : Schéma du dispositif de spectroscopie optique d'émission. 64
Figure 3.5 : Orientations des fibres en fonction du type d’observation : (a) radiale, (b) longitudinale. 65
Figure 3.6 : Schéma du dispositif d'imagerie. 66
Figure 3.7 : Fonction d'appareil pour le réseau de 2400 traits/mm avec deux ouvertures de fente d'entrée. 68
Figure 3.8 : Calibration relative en intensité pour le réseau de 2400 traits/mm, ouverture de fente de 30 µm, et un temps d'intégration de 2 ms. 69
Figure 3.9 : Pièce à motifs pour support de fibres utilisée pour la détermination du grandissement optique. 70

Figure 4.1 : Influence des températures sur le spectre calculé d’un plasma constitué de 2 zones uniformes. 76
Figure 4.2 : Limite d'émission d'un profil « self-reversed » simulé par deux températures, d’après Fujimoto [55]. 77
Figure 4.3 : Influence des densités électroniques sur le spectre calculé d’un plasma constitué de deux zones uniformes. 78
Figure 4.4 : Zones caractéristiques typiques de plasmas d'ablation laser, liées à l’uniformité, la densité et la température du plasma. 79
Figure 4.5 : Spectre d'un plasma optiquement mince à la température de 5000 K et pour une densité électronique de 1.10^{14} cm^{-3}. 80

Figure 4.6 : Spectre d'un plasma uniforme à la température de 10000 K et pour une densité électronique de 2.10^{16} cm^{-3}..... 81

Figure 4.7 : Spectre d'un plasma non uniforme, au cœur à T_1 = 15000 K et N_1 = 1.10^{17} cm^{-3}, où apparait l'absorption d'espèce plus froides de la périphérie à T_2 = 10000 K pour N_2 = 5.10^{16} cm^{-3}. 82

Figure 4.8 : Spectre d'un plasma non uniforme, au cœur à T_1 = 10000 K et N_1 = 2.10^{16} cm^{-3}, où apparait l'absorption d'espèce plus froides de la périphérie à T_2 = 6000 K pour N_2 = 5.10^{15} cm^{-3}. 82

Figure 5.1 : Imagerie de la propagation de la plume plasma de CCTO, intégrée sur toutes les longueurs d'onde du domaine visible, avec un temps de pose Δt = 50 ns. 88

Figure 5.2 : Imagerie à des longueurs d'ondes d'émission du Ti I, Ti II, Ca I, Ca II et O I, pour une fluence de 2 $J.cm^{-2}$ (S = 4,5 mm^2) et sous une pression $P(O_2)$ = 10 Pa. La barre sombre apparaissant sur les images pour les temps supérieurs 1 µs est due à la plaque de protection fixée à la tuile de refroidissement (voir Figure 3.2). 90

Figure 5.3 : Zone de fluorescence d'oxygène atomique au-dessus de la plume pour une pression $P(O_2)$ = 10 Pa et une fluence de F = 2 $J.cm^{-2}$ (S = 4,5 mm^2). 91

Figure 5.4 : Comparaison d'émission d'oxygène atomique dans un milieu (a) d'argon et (b) d'oxygène à la même pression $P(O_2)$ = 10 Pa et même fluence F = 2 $J.cm^{-2}$ (S = 4,5 mm^2). 92

Figure 5.5 : (a) expansion longitudinale et (b) radiale de la plume en fonction du temps pour une pression $P(O_2)$ = 30 Pa et une fluence de 1,1 $J.cm^{-2}$ (S = 4,5 mm^2). 93

Figure 5.6 : Images de la plume plasma dans le visible à différents temps, pour une fluence de 2 $J.cm^{-2}$ (S = 4,5 mm^2), sous $P(O_2)$ = 10 Pa et Δt = 50 ns et profils longitudinaux d'intensité lumineuse associés. 95

Figure 5.7 : TOF par imagerie pour Z = 5 mm et Z = 10 mm. 96

Figure 5.8 : TOF par PM à Z = 6,67 mm, sous $P(O_2)$= 30 Pa et F = 2,2 $J.cm^{-2}$ (S = 1,8 mm^2). 98

Figure 5.9 : TOF par PM à Z = 14,67 mm, sous $P(O_2)$= 30 Pa et F = 2,2 $J.cm^{-2}$ 99

Figure 5.10 : TOF par PM et simulation par une distribution SMB pour différents profils de Ca II, sous $P(O_2)$ = 30 Pa et F = 2,2 $J.cm^{-2}$ (S = 1,8 mm^2) 101

Figure 5.11 : Modèles de propagation du plasma au cours du temps d'après [79]. 103

Figure 5.12 : Distance de vol à différentes pressions, pour une fluence de 24 J.cm^{-2} d'après Harilal [87]. 103

Figure 5.13 : Distance de vol par imagerie du centre de masse intégrée sur toutes les longueurs d'onde du visible. La partie sans mesure correspond à la lamelle de protection des moteurs de déplacement des cibles (voir Figure 3.2). 105

Figure 5.14 : Distance de vol par spectroscopie ICCD sur des temps courts pour une pression P(O_2) = 30 Pa et une avec une fluence de 2,3 J.cm^{-2} (S = 3,3 mm^2). 106

Figure 5.15 : Distance de vol par PM pour les espèces du plasma de CCTO, à P(O_2) = 10 et 30 Pa avec une fluence F = 2,2 J.cm^{-2} (S = 1,8 mm^2). Le modèle de force de viscosité est représenté en traits continus. 107

Figure 5.16 : (a) et (b) Vitesse initiale, (c) et (d) distance parcourue en fonction de la fluence (à surface constante S = 4,5 mm^2) pour P(O_2) = 10 Pa et 30 Pa. 109

Figure 5.17 : Cône d'expansion dans le visible pour des pressions de 10 et 30 Pa, avec des fluences de 1,1 et 2 J.cm^{-2} (S = 4,5 mm^2), et estimation des angles d'expansion. 110

Figure 5.18 : Tracé de Boltzmann pour un plasma sous P(O_2) = 30 Pa, avec une fluence F = 2,4 J.cm^{-2} (S = 3,3 mm^2) à une hauteur Z = 1,8 mm, sur les ions Ti I et II, à un délai t = 300 ns et Δt = 100 ns. 113

Figure 5.19 : Densité donnée par différents critères en fonction de la température pour le Ti I. 114

Figure 5.20 : Spectre global typique de CCTO réalisé avec le réseau 1200 traits.mm^{-1} avec P(O_2) = 20 Pa, F = 1,2 J.cm^{-2} (S = 3,5 mm^2), et pour Z = 8,3 mm. 116

Figure 5.21 : Simulation des spectres pour deux gammes spectrales, sous P(O_2) = 30 Pa, F = 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,3 mm^2), à une hauteur Z = 2 mm. Réseau 2400 traits/mm et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm. 119

Figure 5.22 : Evolutions temporelles de la température et de la densité électronique. P(O_2) = 30 Pa et F = 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,3 mm^2) pour différentes hauteurs Z, réseau 2400 traits/mm et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm. 120

Figure 5.23 : Spectres de CCTO entre 393 et 399 nm, à un temps de t = 300 ns, en fonction de Z, sous une pression P(O_2) = 10 Pa, F = 1,5 J.cm^{-2} (S = 2,85 mm^2). Réseau 2400 traits/mm et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm. 121

Figure 5.24 : (a) température, (b) densité électronique longitudinale, à t = 300 ns, 500 ns et 800 ns, pour P(O_2) = 30 Pa et F = 1,5 J.cm^{-2} (S = 2,85 mm^2). 123

Figure 5.25 : Evolutions axiales des densités atomiques et ioniques issues de la simulation, pour un délai de t = 800 ns, P(O_2) = 30 Pa, F = 1,5 J.cm^{-2} (S = 2,85 mm^2). 124

Figure 5.26 : Imagerie de la propagation de la plume plasma de BSTO, sur toutes les longueurs d'onde du visible. $P(O_2)$ = 30 Pa, Δt = 50 ns. 128

Figure 5.27 : Distance de vol intégré sur toutes les longueurs d'onde du visible, pour les pressions $P(O_2)$ = 10 et 30 Pa, et pour trois fluences 1,6 J.cm^{-2}, 2,11 J.cm^{-2} et 2,47 J.cm^{-2} (avec S = 2,5 1,89 et 1,62 mm^2, respectivement). En ligne continue sont représentées les simulations avec un modèle de type force de viscosité. 129

Figure 5.28 : Imagerie à des longueurs d'onde d'émission du Ba I, Ba II, Sr I, Sr II, Ti I, Ti II, et O I, pour une fluence de 2,47 J.cm^{-2} (S = 1,62 mm^2) et sous une pression $P(O_2)$ = 30 Pa. 130

Figure 5.29 : Distance de vol avec deux fluences, pour Ba I, Ba II, Sr I, Sr II, Ti I, Ti II, et O I, sous une pression $P(O_2)$ = 30 Pa et une fluence (a) F = 1,6 J.cm^{-2} (S = 2,5 mm^2) et (b) 2,47 J.cm^{-2} (S = 1,62 mm^2). 131

Figure 5.30 : (a) vitesse initiale et (b) distance d'arrêt avec le tracé de Dyer en fonction de la fluence. La variation de fluence des courbes de Dyer est données pour une énergie constante de 40 mJ et une surface variable (S = 2,5 1,8 et 1,62 mm^2). 132

Figure 5.31 : Spectre global typique de BSTO-0,6, $P(O_2)$ = 10 Pa, F = 2 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2), Z = 19 mm, réseau 1200 traits.mm^{-1} avec $\Delta\lambda_{app}$ = 50 pm. 133

Figure 5.32 : Simulation de spectres à un délai t = 500 ns, pour une hauteur (a) Z = 5,4 mm et (b) Z = 9,0 mm, à trois pression $P(O_2)$ = 5 - 10 et 30 Pa, pour une fluence F = 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2). Réseau 2400 traits.mm^{-1} et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm. 136

Figure 5.33 : (a) Distribution longitudinale de la température et de la densité électronique sur l'axe de symétrie de la plume, pour trois pressions de O_2 et une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2) et (b) image de la plume pour deux pressions, à un temps t = 500 ns, et une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2). 137

Figure 5.34 : Distribution longitudinale de la température et de la densité électronique sur l'axe de symétrie pour trois délais t = 300, 500 et 800 ns, sous une pression de 30 Pa et avec une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2). Aux délais t = 300 ns et 500 ns le plasma est non-uniforme pour les faibles Z. 138

Figure 5.35 : Expansion longitudinale et radiale de la plume en fonction du temps pour $P(O_2)$ = 10 et 30 Pa, F = 1,6 J.cm^{-2} (S = 2,5 mm^2). 139

Figure 5.36 : Distribution radiale de la température et densité électronique, à $P(O_2)$ = 30 Pa, et F = 2,7 J.cm^{-2} (S = 2,6 mm^2). 141

Figure 5.37 : Densité des espèces pour un délai t = 3300 ns et une hauteur Z = 26,67 mm. $P(O_2)$ = 30 Pa et F = 2,7 J.cm^{-2} (S = 2,6 mm^2). 142

Figure 5.38 : Comparaison des spectres expérimentaux et simulé de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ et $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ à une hauteur Z = 11,7 mm et un délai t = 800 ns, pour une pression de 30 Pa et une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2). Réseau 2400 traits.mm^{-1} et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm. 143

Figure 5.39 : Distribution longitudinale de la température et de la densité électronique pour deux dopages différents du BSTO ($Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$), à t = 800 ns, pour une pression de 30 Pa et une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2). 144

Figure 5.40 : Dosage de Ca et Na en impureté dans les cibles de BSTO-0,6 et CCTO, respectivement. P(O_2) = 20 Pa et F = 2 J.cm^{-2}. 146

Figure 5.41 : Comparaison des températures et des densités électronique longitudinales du BSTO-0,6 et du CCTO. P(O_2) = 30 Pa, F = 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2) pour BSTO et F = 1,5 J.cm^{-2} (S = 2,85 mm^2) pour CCTO. 148

Liste des annexes

Annexe : liste de publications issues du travail de thèse..... 167

Introduction

Introduction

Les techniques de dépôt, quelles soient par voie physique ou chimique, comportent des applications diverses en microélectronique. La miniaturisation et l'intégration de nouvelles fonctionnalités toujours croissantes conduisent tout un pan de la recherche appliquée en microélectronique à travailler sur de nouvelles structures de matériaux possédant des potentialités innovantes. Les dépôts réalisés avec ces matériaux sont caractérisés par diverses analyses de structure, telles que la diffraction de rayon X, la microscopie électronique à balayage et à transmission, et par des analyses électriques, telle que la spectroscopie d'impédance. Les analyses sont donc généralement dédiées à la caractérisation du matériau source et du dépôt final et concernent plus rarement l'étape intermédiaire de la fabrication de films minces.

L'une des problématiques développées au Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés (LEMA) dans le cadre d'un partenariat avec ST Microelectronics, est l'étude de nouveaux matériaux diélectriques ayant une permittivité la plus élevée possible pour une large gamme de fréquence. Au laboratoire la technique de dépôt utilisée est l'ablation laser, cette technique présente l'intérêt de réaliser des dépôts épitaxiés d'oxydes complexes avec un contrôle précis de la croissance du film déposé. Nous présentons dans ce mémoire les résultats de la caractérisation du plasma, étape clé dans la formation du dépôt de films minces. Ce travail ouvre une nouvelle thématique de recherche au laboratoire et représente un moyen de diagnostic venant en complément des études réalisées sur ces matériaux, afin d'améliorer la connaissance des mécanismes de dépôt. Les problématiques du laboratoire nous ont amené à étudier les plasmas d'ablation de matériaux sélectionnés pour leur grande permittivité. Ainsi les objectifs de ce travail étaient de caractériser les plasmas d'ablation laser de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) et de $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ (BSTO), afin d'établir des corrélations entre le plasma et le dépôt pour en contrôler sa qualité. L'étude de ces plasmas a été réalisée en collaboration avec le laboratoire Lasers Plasmas et Procédés Photoniques (LP3), pour la modélisation de la radiance spectrale du plasma.

Ce travail de thèse s'articule en cinq chapitres.

Le premier chapitre situe la technique d'ablation laser, par rapport aux autres techniques de dépôt.

Le deuxième chapitre présente les différentes lois fondamentales applicables dans le cadre d'un plasma à l'ETL, les différentes formes de la loi de rayonnement selon le type de plasma (mince ou épais), ainsi que les différents types d'élargissements.

Dans le troisième chapitre le dispositif expérimental d’ablation laser est détaillé. Le matériel de spectroscopie optique et ces caractéristiques sont donnés.

Après un bref rappel des modèles existants, nous détaillons dans le quatrième chapitre les hypothèses et les principales caractéristiques du modèle de calcul de radiance spectrale utilisé pour la comparaison avec nos spectres expérimentaux.

Le cinquième chapitre se divise en deux parties l'une consacrée à la caractérisation expérimentale du plasma de CCTO et la deuxième à celle du BSTO. L'analyse de la plume plasma est réalisée par spectroscopie optique d'émission résolue en temps et dans l'espace, elle est complétée par une analyse en imagerie rapide. Après une caractérisation de la propagation des différentes espèces constituant le plasma, nous présentons les évolutions spatiotemporelles des principaux paramètres caractéristiques du plasma (température, densité électronique) en fonction de différents paramètres expérimentaux (fluence, pression), grâce à l'ajustement du modèle sur nos spectres expérimentaux. Enfin nos résultats nous amènent à conclure sur la corrélation entre les différents modes de propagation de la plume plasma et le degré d'uniformité de celui-ci.

.

Chapitre 1 : Technique de dépôt par ablation laser

1. Technique de dépôt par ablation laser

Le dépôt par ablation laser (Pulsed Laser Deposition - PLD -) fait partie d'un ensemble de techniques de dépôt que l'on peut classer en deux familles :

- Les procédés de dépôt physique aussi appelés Physical Vapor Deposition (PVD) : évaporation thermique par effet joule ou par canon à électrons, épitaxie par jets moléculaires (MBE), ablation laser continue ou pulsée, pulvérisation cathodique…
- Les procédés chimiques tels que les voies humides (sol-gel) et voies sèches Chemical Vapor Deposition (CVD) : métallorganic CVD (MOCVD), pyrolyse par projection d'aérosol, plasma enhanced CVD (PECVD), plasma assisted CVD (PACVD)

Chaque technique est adaptée au type de matériau à déposer et aux propriétés que l'on souhaite avoir en couche mince.

1.1. Les différentes technique de dépôt

1.1.1. Les dépôts par procédés physiques

Les procédés physiques de dépôt sont décrits [1] comme étant des procédés pour lesquels un matériau est vaporisé à partir d'une source solide ou liquide et transporté sous forme de vapeur dans le vide ou à faible pression de gaz ambiant jusqu'au substrat où il va se condenser. Typiquement, les procédés PVD sont utilisés pour le dépôt de films ayant une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns.

1.1.1.1. Evaporation

L'évaporation consiste à sublimer un matériau contenu dans un creuset, à une température supérieure à sa température de vaporisation. Les vapeurs se condensent ensuite sur toutes les surfaces à l'intérieur de la chambre. Cela est réalisé sous vide par effet joule, induction ou bombardement ionique. Cette technique a pour principales contraintes le faible rendement de matière du fait de la vaporisation sur toutes les parois de la chambre, ainsi qu'une faible adhérence due à la faible énergie des particules émises.

1.1.1.2. Pulvérisation

Cette technique, aussi appelé « Sputtering », consiste à pulvériser une cible soumise à un flux de particules. Ces particules ont suffisamment d'énergie pour vaporiser le matériau cible, et le gaz alors formé va se condenser sur le substrat qui se trouve en vis-à-vis de la cible.

Généralement le terme « Sputtering » est associé à la pulvérisation cathodique, où une tension électrique est appliquée entre deux électrodes, ionisant ainsi partiellement le gaz ambiant. Il se forme alors un plasma et les cations formés sont alors attirés vers la cathode. L'impact de ces particules chargées sur la cathode où se trouve la cible entraîne la pulvérisation du matériau.

1.1.1.3. Ablation laser

Même si la technique PLD est généralement rangée comme une technique à part de la pulvérisation, il n'en reste pas moins qu'elle est basée sur le même principe : la surface d'une cible est bombardée par un flux dense de photons, afin d'en évaporer la matière qui se dépose sur le substrat placé en regard de la cible. En effet, on peut séparer le mécanisme d'ablation laser en 3 phases successives :

- Interaction laser-matière et ablation de la matière
- Formation du plasma et transport des espèces
- Condensation du plasma en dépôt sur le substrat

Les lasers utilisés pour cette technique de dépôt sont généralement des lasers Ultraviolet (UV), mais aussi Infrarouge (IR). Les paramètres clés jouant un rôle important pour l'ablation de matériaux sont :

- **la longueur d'onde** : les lasers UV générant des photons de plus grande énergie que les lasers IR, seront alors plus efficaces pour casser les liaisons et donc ablater la matière. En IR une plus grande partie de l'énergie sera perdue pour chauffer la matière, ce qui rend l'ablation IR moins efficace. Cet échauffement peut aussi faciliter la formation de gouttelettes de matière liquide qui migrent vers le dépôt. Elles sont généralement considérées comme néfastes pour le dépôt.
- **durée du pulse** : si la durée du pulse est trop longue, les effets thermiques sont renforcés. Une partie de la matière affectée par le laser est fondue et lors de sa migration vers le dépôt forme un dépôt de gouttelettes. De plus, si le pulse est suffisamment long pour que le plasma se forme avant la fin du tir, il se produit

alors une interaction entre le laser et le plasma, occultant la cible. Cette interaction est néfaste au transfert d'énergie entre le laser et la cible.

1.1.2. Les dépôts par procédés chimiques

Par voie chimique les dépôts sont principalement conçus en phase humide (sol-gel) ou en phase vapeur. La CVD est utilisée en vaporisant un matériau, au voisinage de la surface à recouvrir, pour provoquer une réaction chimique conduisant au dépôt d'un produit solide. Il faut alors utiliser ce procédé sous une température très élevée pour favoriser la diffusion des éléments. Les dépôts CVD sont souvent associés à des techniques utilisées en PVD, telle que la PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) et la LACVD (Laser Assisted Chemical Vapor Deposition), et permettent d'enrichir la phase gazeuse d'ions et de radicaux libres afin d'obtenir des dépôts à des températures de substrat inférieures à celles des procédés CVD classiques.

Les matériaux pouvant être déposés sont très divers : métal, isolant, oxyde… Cette technique permet également de réaliser des dépôts de couches épitaxiés, mais elle impose l'utilisation de gaz toxiques, voire corrosifs pouvant attaquer le substrat.

1.2. Avantages et inconvénients de la PLD

Afin de comparer la PLD aux autres techniques de dépôt, un comparatif issue de Hubler [2] est présenté dans le Tableau 1.1, ainsi que les matériaux typiques déposés (Tableau 1.2) en fonction des différentes techniques.

Sur ces deux tableaux on peut remarquer, que les techniques comme la MOCVD, CVD et la PVD garantissent un dépôt homogène sur une grande surface et que la PLD semble plus attrayante pour le dépôt de films épitaxiés multiéléments.

Tableau 1.1 : Comparaison qualitative de différentes techniques [2]

	Voie Physique			Voie Chimique				
Méthode	pulvérisation	PLD	Ion beam assisted deposition	PECVD	LACVD	CVD	MOCVD	Atomic layer epitaxy
Gamme d'énergie des espèces (eV)	1-1000	1-1000	0,1-1000	0,1-500	0,1	0,1	0,1	0,1-100
Epitaxie		X		X			X	X
Hétérostructure		X					X	X
Tau de dépôt typique ($nm.s^{-1}$)	1	1	1	2	1	2	1	0,1
Faible température de substrat	X	X	X	X	X			
Large surface	X					X	X	
Adhésion	X	X	X	X				
coût		Faible		Faible		Faible	Faible	Elevé
changement facile des matériaux	X	X	X					
Problèmes potentiels / limitations	Impuretés	Gouttelettes, petites surfaces	Impuretés, uniformité	Substrats à haute température	Seulement sur une surface définie	Substrats à haute température	Substrats à haute température	Croissance lente

Tableau 1.2 : Matériaux typiques déposés par différentes techniques [2]

Méthode	voie chimique					voie physique		
	Atomic layer epitaxy	MOCVD	CVD	LACVD	PECVD	Ion beam assisted deposition	PLD	pulvérisation
Métal liquide	X	X	X	X	X			
Métaux à faible pression		X	X	X	X	X	X	X
Semi-conducteur	X	X		X	X		X	
Borrides			X			X	X	X
Carbides			X				X	X
Nitrides			X			X	X	X
Oxydes avec 1 et 2 éléments			X			X	X	X
Oxydes avec 3 et 4 éléments							X	X
Fluorides						X	X	X
Siliciures		X	X	X	X		X	X
Sulfides			X				X	X

1.2.1. Avantages de la PLD

La PLD est une technique mature, qui est préférée en laboratoire pour une recherche fondamentale approfondie du dépôt. Les avantages de la PLD résident dans les points suivants :

- **Conservation de la stœchiométrie de la cible au substrat** : L'énergie apportée à la cible durant un laps de temps court permet une évaporation de tous les composants dans leurs rapports stœchiométriques. Ainsi ce point se révèle être primordial pour l'ablation de matériaux de composition complexe, tels que les oxydes complexes YBaCuO, CaCuTiO ou BaSrTiO, puisqu'il est recherché une congruence cible/dépôt parfaite afin de conserver les propriétés des matériaux de la cible dans le film déposé.

- **Espèces énergétiques** : les espèces issues de l'ablation laser se propagent avec une grande vitesse. Les ions et atomes neutres ont typiquement une vitesse initiale de l'ordre de 10^6 cm.s^{-1}, correspondant à des énergies cinétiques de quelques dizaines d'électronvolts. En général il est donné pour la PLD une gamme typique d'énergie d'espèces, incluant les électrons, de l'ordre de 1 à 100eV. L'énergie cinétique de ces espèces est d'une grande utilité pour la formation des films minces en

favorisant la diffusion de surface et l'activation des réactions chimiques [3]. Ainsi la densité, la taille des grains et l'orientation cristallographique [4-7] peuvent être contrôlées par l'énergie des espèces.

- **Croissance de structures épitaxiées multicouches** : avec la PLD il est possible de faire un empilement de multicouches de compositions différentes en une seule opération grâce à un barilier multicible [8].

- **Croissance de matériaux multiéléments :** Il est possible de réaliser des dépôts des films minces de composition nouvelle par la technique du dépôt multicible, la composition finale est alors générée en phase plasma à partir de plusieurs cibles de compositions complémentaires. Des études sont menées actuellement au laboratoire, pour l'instant sur des structures connues comme le (Ba,Sr)TiO (BSTO), obtenues à partir de cibles de $BaTiO_3$ et de $SrTiO_3$.

1.2.2. Inconvénients de la PLD

Parmi les inconvénients, on peut citer :

- **Vitesse de dépôt** : Les vitesses typiques sont relativement faibles par rapport aux autres techniques de dépôt, de l'ordre de 0,01 $nm.s^{-1}$, avec un maximum de 10 $nm.s^{-1}$ dans certains cas. Ceci limite son utilisation industrielle dans le cas de dépôts de fortes épaisseurs. Cependant cet inconvénient peut devenir un avantage dans le cadre de recherches concernant le contrôle de dépôt où celui-ci peut être ajusté à la couche atomique près [9].

- **Production de gouttelettes** : Un des principaux problèmes de la PLD est la production de gouttelettes. Lors du processus d'ablation la cible est chauffée et une partie peut se liquéfier et se propager vers le substrat pour s'y déposer. Ces gouttelettes de matière ont en général un diamètre entre 0,1 et 10 µm, avec une majorité inférieure à 1µm, et elle se propage avec une vitesse inférieure au plasma, typiquement de l'ordre de 1.10^4 $cm.s^{-1}$. Le dépôt comporte alors des gouttelettes qui peuvent faire court-circuit, dans le cas de films minces pour la microélectronique, par exemple. Des solutions on été étudiées pour éviter le dépôt de ces gouttelettes. Les techniques utilisées sont assez diverses et font appel à des appareillages différents comme des caches fixes en forme de lamelle [10,11] ou de

tir bouchon [12], le croisement de deux plumes plasma identiques [13]…, mais dans la grande majorité, elles ont l'inconvénient de diminuer fortement la vitesse de dépôt.

- **Petite surface de dépôt et épaisseur non constantes des couches** : les éléments ablatés ont une propagation dont la distribution angulaire dépend de l'espèce mais aussi de la pression et de la nature du gaz ambiant. Ainsi le dépôt sera typiquement plus épais au centre du dépôt que sur ses bords. Pour avoir une zone de dépôt que l'on puisse considérer d'épaisseur uniforme, il faut alors se restreindre à prendre une petite surface au centre du dépôt, typiquement de l'ordre de 1 cm^2. Ceci diminue la surface de dépôt déjà assez faible pour une application en microélectronique par exemple. En effet, les dépôts réalisés en microélectronique se font généralement sur des substrats de 6 à 12 pouces. Pour de telles surfaces il est nécessaire d'associer à l'ablation un mouvement de déplacement du substrat, afin de déposer une épaisseur constante. Au final le dépôt est alors bien moins rapide, en terme de nombre de plaquettes par heure, que les procédés déjà utilisés en microélectronique.

1.3. Ablation laser d'oxydes complexes

L'ablation laser est une technique très souvent utilisée en recherche pour le dépôt de matériaux. En effet, le fait de permettre une croissance épitaxiale de matériaux complexes avec un contrôle des paramètres de dépôt (distance cible-substrat, température de dépôt, pression, contrôle de l'épaisseur) en a fait un excellent candidat pour le dépôt de films d'oxydes complexes sur des substrats variés. Ainsi la PLD est souvent adoptée pour le dépôt de matériaux diélectriques dont la congruence entre la cible et le dépôt est impérative. Des matériaux comme $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [14-17], $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [18] ou $Pb(Zr,Ti)O_3$ [19] sont étudiés pour leurs constantes diélectriques géantes, pour la fabrication de capacités planes de taille réduite. D'autres oxydes tels que $(Ba,Sr)TiO_3$ ou $Pb(Zr,Ti)O_3$ [20,21] sont étudiés pour l'ajustabilité de leur constante diélectrique par la température ou l'application d'un champ électrique, trouvant alors leur application dans l'élaboration de mémoires vives dynamiques.

Au laboratoire il est plus particulièrement étudié le CCTO et le BSTO :

- Le CCTO est particulièrement intéressant pour la fabrication de capacité, puisque sa constante diélectrique dépasse les 100 000 sous forme massive. Il présente de

plus l'atout d'avoir une bonne stabilité, ce qui est le point faible des matériaux déjà utilisé en microélectronique, comme le $Pb(Zr,Ti)O_3$.

- Le BSTO est intéressant pour la fabrication de mémoires, par sa température de Curie variant autour de la température ambiante en fonction du dopage [22] (typiquement entre 0 et 30 °C pour les couches minces), et offrant une constante diélectrique élevée, un faible courant de fuite et une tension de claquage élevée. Le BSTO sera étudié dans ce mémoire sous les formes : $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$.

En conclusion, la PLD permet de réaliser des films minces d'excellente qualité structurale. Cette technique se révèle être un bon outil de développement et de test pour estimer le potentiel de nouvelles structures, telles que CCTO et BSTO. Sa faible vitesse de dépôt et la technique de dépôt combinatoire se révèlent alors des atouts pour une excellente maitrise de la qualité et de l'épaisseur du dépôt.

Chapitre 2 : Spectroscopie de plasma à l’Equilibre Thermodynamique Local

2. Spectroscopie de plasma à l'Equilibre Thermodynamique Local

2.1. Notions d'équilibre

Les plasmas de PLD sont considérés comme des plasmas collisionnels et radiatifs. Si les lois régissant ces échanges sont définies par une seule température dans tout le plasma et pour toutes les espèces, on parle alors d'Equilibre Thermodynamique Complet (ETC). Le principe de microréversibilité est alors satisfait et les lois de Boltzmann, Saha et Planck sont vérifiées pour une température unique. L'état dans lequel seront les particules du plasma ainsi que leur composition macroscopique va être régi par les relations suivantes :

2.1.1. Loi de Saha

Cette loi régit l'équilibre entre deux états d'ionisation successifs d'une espèce donnée dans un milieu en équilibre thermodynamique. Ainsi pour une espèce i donnée :

$$\frac{N_i^{(Z+1)}\,N_e}{N_i^{(Z)}} = \frac{g_i^{(Z+1)}\,g_e}{g_i^{(Z)}}\frac{\left(2\pi m_e kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\exp\left(-\frac{E_{i,\infty}^{(Z)}}{kT_e}\right) \tag{2.1}$$

où $N_i^{(Z)}$ et $N_i^{(Z+1)}$ sont les densités totales respectives des ions Z et $Z+1$ fois chargés de l'espèce i, N_e la densité électronique et $g_i^{(Z)}$, $g_i^{(Z+1)}$, g_e les poids statistiques associés. $E_{i,\infty}^{(Z)}$ est l'énergie d'ionisation de l'ion Z fois chargé, m_e la masse de l'électron, h la constante de Planck, et k la constante de Boltzmann.

L'expression (2.1) peut aussi s'écrire sous la forme suivante avec les fonctions de partition $U_i^{(Z)}$ et $U_i^{(Z+1)}$ des ions chargés respectivement Z et $Z+1$ fois :

$$\frac{N_i^{(Z+1)}\,N_e}{N_i^{(Z)}} = 2\frac{U_i^{(Z+1)}}{U_i^{(Z)}}\frac{\left(2\pi m_e kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\exp\left(-\frac{E_{i,\infty}^{(Z)}-\Delta E_{i,\infty}^{(Z)}}{kT_e}\right) \tag{2.2}$$

où $\Delta E_{i,\infty}^{(Z)}$ est l'abaissement du potentiel d'ionisation de l'ion dû à la présence du champs électrique et avec pour chaque niveau $|u\rangle$ de l'espèce *i*:

$$U_i^{(Z)} = \sum_{u=0}^{u^*} g_{i,u}^{(Z)} \exp\left(-\frac{E_{i,u}^{(Z)}}{kT_e}\right) \tag{2.3}$$

2.1.2. Loi de Boltzmann

Le rapport de population entre deux niveaux $|u\rangle$ (haut) et $|l\rangle$ (bas), d'un ion Z fois chargé d'une espèce i ayant respectivement des densités de population $N_{i,u}^{(Z)}$ et $N_{i,l}^{(Z)}$, des énergies d'excitation $E_{i,u}^{(Z)}$ et $E_{i,l}^{(Z)}$ avec des poids statistiques $g_{i,u}^{(Z)}$ et $g_{i,l}^{(Z)}$ s'écrit :

$$N_{i,u}^{(Z)} = N_{i,l}^{(Z)} \frac{g_{i,u}^{(Z)}}{g_{i,l}^{(Z)}} \exp\left(-\frac{E_{i,u}^{(Z)} - E_{i,l}^{(Z)}}{kT_e}\right) = \frac{N_i^{(Z)}}{U_i^{(Z)}} g_{i,u}^{(Z)} \exp\left(-\frac{E_{i,u}^{(Z)}}{kT_e}\right) \tag{2.4}$$

L'émissivité ε_{ul} de la raie spectrale de longueur d'onde λ_{ul}, de probabilité de transition A_{ul} du niveau électronique $|u\rangle$ vers $|l\rangle$ est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ul} = \frac{A_{ul}}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ul}} N_{i,u}^{(Z)} \tag{2.5}$$

***Notation** : Dans la suite, lorsque ε_{ul} sera distribué selon un profil spectral, il sera alors adopté la notation ε_λ à la place de $\varepsilon_{ul}(\lambda)$ afin d'alléger l'écriture des équations.*

2.1.3. Loi de Planck

Dans le cas d'un équilibre des rayonnements des différents processus d'ionisation, recombinaison, excitation et désexcitation, le plasma obéit à la loi de Planck. Il est totalement épais (apparence de corps noir) et sa densité spectrale d'énergie est donnée par la relation :

$$u_\lambda(T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \tag{2.6}$$

Qui conduit a une radiance spectrale (luminance spectrale) :

$$L_\lambda^0(T) = u_\lambda(T)\frac{c}{4\pi} = \frac{2hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)-1} \tag{2.7}$$

Cependant dans les plasmas de laboratoire le principe de microréversibilité n'est généralement pas respecté, car dans ce milieu les photons ont un très grand libre parcours moyen par rapport à la taille du plasma. Certains photons ne sont pas réabsorbés et sortent du plasma, le plasma n'est plus un corps noir et la loi de Planck n'est plus satisfaite. L'équilibre de ces milieux est cependant vérifié localement, on parle alors d'Equilibre Thermodynamique Local (ETL).

La condition d'ETL mène à la loi de Kirchhoff donnant le rapport entre l'émissivité ε_λ et le coefficient d'absorption α_λ, qui est égal à la radiance spectrale du corps noir (ou relation Kirchhoff –Planck) [23] :

$$\frac{\varepsilon_\lambda}{\alpha_\lambda} \equiv L_\lambda^0(T) \tag{2.8}$$

Cette relation permet d'écrire la radiance spectrale émise par un plasma homogène :

$$L_\lambda = L_\lambda^0(T)(1-e^{-\alpha_\lambda l}) \tag{2.9}$$

2.1.4. Critères d'ETL

Les relations précédentes sont valides dans le cas d'un plasma homogène à l'ETL où les électrons assurent l'équilibre et l'égalité des températures d'excitation et d'ionisation avec leur température cinétique. Un certain nombre de critères d'ETL ont été donnés par différents auteurs dans la littérature, donnant la densité électronique N_e en fonction de la température électronique T.

- Griem [24] donne, par exemple, pour un plasma homogène et indépendant du temps :

$$N_e \geq 9,2\times10^{17}\left(\frac{kT}{E_H}\right)^{1/2}\left(\frac{E_2-E_1}{E_H}\right)^3 \quad \text{cm}^{-3} \tag{2.10}$$

Pour une transition du niveau d'énergie E_2 vers le niveau d'énergie E_1 (en eV). E_H est le potentiel d'ionisation de l'hydrogène (en eV), et k la constante de Boltzmann (en eV.K^{-1}).

- Pour l'obtention de l'ETL d'autres critères ont également été proposés, tel que le critère de McWhirter [25] :

$$N_e \geq 1,6.10^{12}\, T^{1/2} \left(E_u - E_l\right)^3 \quad \text{cm}^{-3} \tag{2.11}$$

où $E_u - E_l$ est la différence d'énergie de la transition considérée en eV et T en K.

- Le critère de Drawin [26] faisant suite aux travaux de Griem :

$$N_e \geq 6,53.10^{16} \frac{g_{\max}}{g_{\min}} \left(\frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_H}\right)^3 \left(\frac{kT}{E_H}\right)^{1/2} \times \begin{cases} \Phi_1\left(\Delta u_{\max}\right) \text{cm}^{-3} \text{ pour les atomes} \\ \Phi_2\left(\Delta u_{\max}\right) \text{cm}^{-3} \text{ pour les ions} \end{cases} \tag{2.12}$$

où $E_{\max}$, $E_{\min}$ et $g_{\max}$, $g_{\min}$, sont respectivement les énergies et les poids statistiques des niveaux supérieur et inférieur correspondant à la transition du plus grand écart d'énergie. Les valeurs des fonctions $\Phi_1\left(\Delta u_{\max}\right)$ et $\Phi_2\left(\Delta u_{\max}\right)$ sont tabulées et données en fonction de la valeur de $\Delta u_{\max} = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{kT}$.

2.2. Les différents types de plasma

Les plasmas d'ablation laser présentent une forte dynamique. Les conditions intrinsèques de densité et de température vont évoluer lors de l'expansion de la plume. Dans le début le plasma aura une apparence proche de celle du corps noir, puis progressivement il se diluera et se refroidira pour être un milieu optiquement épais, pour tendre finalement vers un milieu optiquement mince. Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les expressions des intensités des raies applicables aux différents types de plasmas rencontrés en PLD.

2.2.1. Plasmas optiquement minces et uniformes

L'intensité lumineuse d'une raie va dépendre du nombre de transitions spontanées correspondant à la longueur d'onde centrale de la raie λ_0. Ainsi dans l'expression de l'émissivité d'une raie donnée, la densité du niveau haut de la transition de l'espèce considérée interviendra et sera régit par la relation suivante :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_{ul}}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_0} N_u P_e(\lambda) \tag{2.13}$$

Avec N_u la densité d'atomes excités dans l'état haut de la transition, A_{ul} la probabilité de transition d'un photon à la longueur d'onde λ_0, pour le passage du niveau haut $|u\rangle$ vers le niveau bas $|l\rangle$. $P_e(\lambda_0)$ est le profil spectral normalisé d'émission, élargi par les différents phénomènes cités dans la section 2.3 ci-dessous.

Dans le cas d'un plasma optiquement mince et d'épaisseur *l*, l'intensité de la raie émise le long de l'axe observation, sera alors définie par la relation suivante :

$$I_\lambda = \int_0^l \varepsilon_\lambda \, dl \tag{2.14}$$

Dans le cas d'un plasma où l'émissivité est constante sur toute la longueur *l*, l'expression précédente devient :

$$I_\lambda = \varepsilon_\lambda \, l \tag{2.15}$$

2.2.2. Plasmas optiquement épais et uniformes

Dans le cas de plasmas denses, l'intensité d'une raie d'émission peut être atténuée par auto-absorption. Dans ce cas les photons émis dans une colonne de plasma de longueur l avec une probabilité d'émission A_{ul}, auront une probabilité non négligeable B_{lu} d'être réabsorbés avant de sortir du milieu plasma. La variation d'intensité dI_λ au travers d'une épaisseur dl est donnée par l'émission dans cette épaisseur, diminuée de la part due à l'absorption [27] :

$$dI_\lambda = \left(\varepsilon_\lambda - \alpha_\lambda I_\lambda\right) dl \tag{2.16}$$

Avec le coefficient d'absorption $\alpha_\lambda = \frac{B_{lu}}{\lambda_0} h N_l P_a(\lambda)$ et l'émissivité ε_λ de l'expression (2.13).

$P_a(\lambda)$ est le profil normalisé de l'absorption. Ce profil est élargi par les phénomènes cités dans la section 2.3 ci-dessous. Dans le cas d'un plasma homogène et épais, l'intégration de l'expression (2.16) sur la longueur l donne l'expression suivante :

$$I_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda}{\alpha_\lambda}\left(1 - e^{-\alpha_\lambda l}\right) \tag{2.17}$$

Ce qui revient à écrire avec la relation de Kirchhoff-Planck, l'expression de l'intensité lumineuse d'un plasma épais et homogène à l'ETL dont l'émissivité est rapportée à celle du corps noir, comme dans l'expression (2.9) :

$$I_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda}{\alpha_\lambda}(1-e^{-\alpha_\lambda l}) = L^0_\lambda(T)(1-e^{-\alpha_\lambda l}) \qquad (2.18)$$

L'auto-absorption se produit dans des milieux uniformes, où les profils d'émission et d'absorption sont identiques puisque élargis par les mêmes phénomènes. L'épaisseur optique $\alpha_\lambda l$ étant plus forte au centre de la raie, le phénomène d'auto-absorption se traduit donc par un écrasement du sommet du profil d'autant plus marqué que l'absorption est forte, jusqu'à atteindre un plateau comme illustré sur la Figure 2.1.

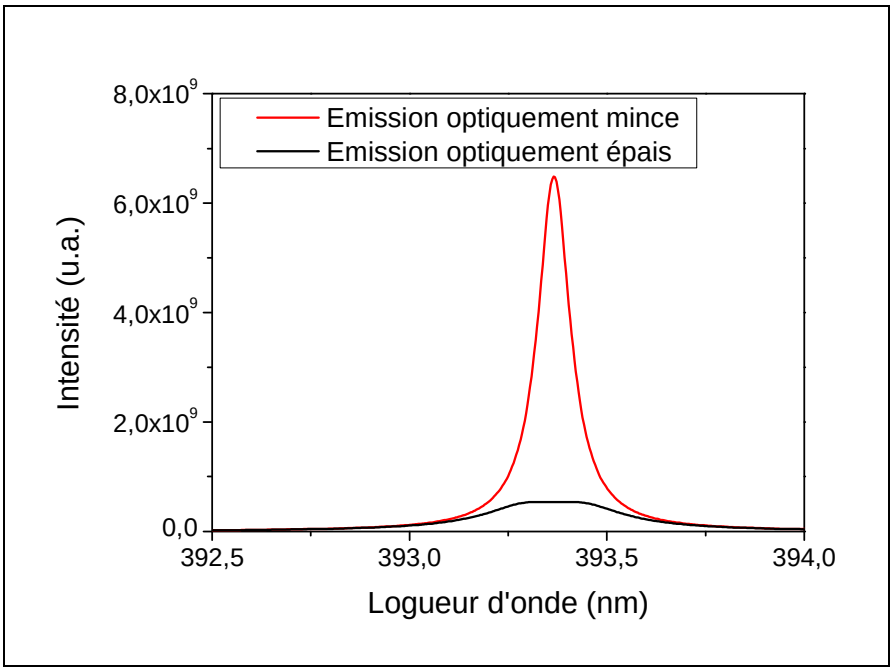

Figure 2.1 : Profil d'émission non absorbé (rouge) et auto-absorbé dans un milieu dense et uniforme (noir).

Remarque :

A partir de l'expression (2.18) on peut retrouver l'expression régissant un milieu optiquement mince, c'est-à-dire un milieu où l'absorption est négligeable. Dans ce cas l'épaisseur optique est très faible : $\alpha_\lambda l << 1$. *Dans de telles conditions, après développement limité au premier ordre de la relation (2.18) on retrouve bien l'équation (2.15).*

2.2.3. Plasmas non-uniformes

Certains milieux optiquement épais peuvent présenter de forts gradients de température et de densité, comme dans le cas des premiers instants de l'expansion des plasmas d'ablation laser. Ainsi les photons émis d'un point de forte densité et de forte température auront une probabilité non négligeable d'être absorbés dans une zone périphérique de plus faibles densité et température. Pour illustrer ce phénomène d'absorption, on peut considérer le cas simplifié d'une zone dense et émettrice, et une zone moins dense uniquement absorbante. Comme cela est illustré sur la Figure 2.2, les photons venant de la zone en rouge, dense et chaude, répartis selon un profil d'émission local, peuvent être absorbés par la zone absorbante bleue, selon un profil d'absorption local propre au milieu absorbant.

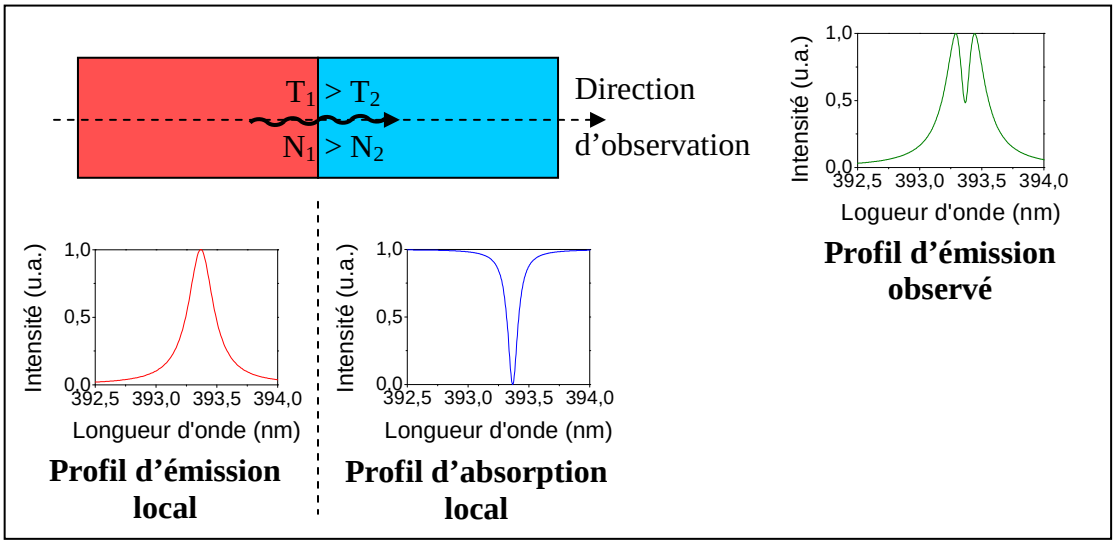

Figure 2.2 : Schéma d'absorption dans un milieu non-uniforme constitué de deux zones uniformes.

Les profils d'émission et d'absorption sont fortement dépendants des paramètres caractéristiques de la zone plasma considérée et principalement de la température et de la densité. Typiquement le profil d'émission d'un milieu chaud et dense aura un profil plus large que le profil d'absorption correspondant à un milieu de température plus faible et moins dense. Il en résultera alors que le profil d'émission observé pourra présenter un creusement en son centre (« Profil d'émission observé » sur la Figure 2.2). De telles raies, présentant un creux à leur sommet sont appelées raies renversées ou « self-reversed lines ».

Dans la réalité, ces phénomènes sont plus complexes que l'exemple précédent, car il faut tenir compte entre autres de l'émission de la zone absorbante et du gradient continu du plasma. Une expression générale de l'intensité lumineuse dans ce type de plasma peut être

écrite sous la forme suivante, à partir de l'équation (2.16), en observant selon l'axe x situé à une distance z du centre (comme illustré sur la Figure 2.3), avec une géométrie cylindrique [28] :

$$dI_\lambda(x,y) = (\varepsilon_\lambda(r) - \alpha_\lambda(r) I_\lambda(x,y))\, dx \tag{2.19}$$

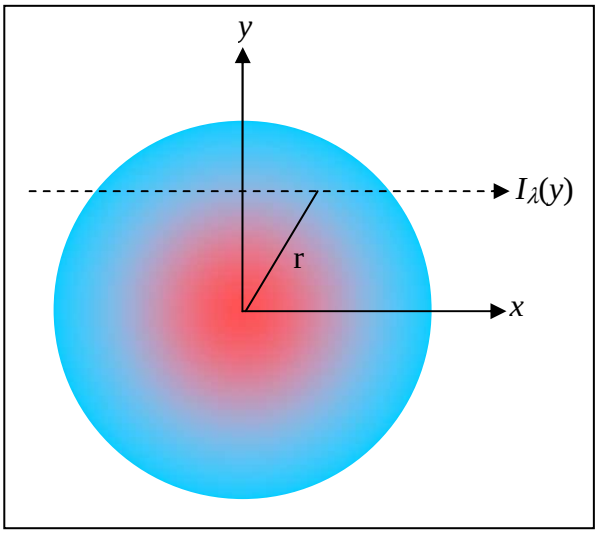

Figure 2.3 : représentation de la géométrie pour l'équation (2.19).

2.2.4. Corps noir

Plus un plasma homogène est dense et chaud, et plus il absorbera le rayonnement émis. Ainsi pour une épaisseur optique $\alpha_\lambda l$ très grande, l'expression (2.18) de l'intensité émise dans le cas d'un plasma optiquement épais et uniforme va tendre vers celle du corps noir a la température T , avec :

$$I_\lambda \equiv \frac{\varepsilon_\lambda}{\alpha_\lambda} \equiv L_\lambda^0(T) \tag{2.20}$$

Le spectre d'émission du plasma de PLD dans les tous premiers instants est approchant de celui d'un corps noir, lequel est donné par l'équation de Planck :

$$L_\lambda^0(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \tag{2.21}$$

2.3. Les différents types d'élargissements

Sans aucune source d'élargissement, la raie émise par le plasma est un Dirac, mais il existe de multiples sources d'élargissement de profil, d'origines aussi bien intrinsèques qu'extrinsèques. Chaque élargissement va changer la répartition de l'intensité lumineuse autour de la longueur d'onde centrale en modifiant sa distribution soit selon un profil Lorentzien soit Gaussien, lesquels seront combinés dans le profil global. On distingue quatre sources d'élargissements : l'élargissement naturel, l'effet Doppler, l'élargissement collisionnel et la fonction d'appareil.

2.3.1. Elargissement naturel

Les atomes émetteurs ont une durée d'émission limitée. Ainsi pour une onde émise de fréquence ν_0 avec une durée de vie finie $\Delta\tau$, le principe d'incertitude d'Heisenberg nous donne une énergie $\Delta E = h.\Delta\nu$, tel que $\Delta\tau.\Delta E \geq \hbar/2$. La largeur $\Delta\nu$ équivalente est définie par l'équation :

$$\Delta\tau.\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi} \tag{2.22}$$

et elle s'exprime sous la forme :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2 A_{ul}}{2\pi c} \tag{2.23}$$

avec λ_0 la longueur d'onde centrale et A_{ul} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition.

Le profil d'une raie ainsi élargie est de type Lorentzien, cette largeur dite « naturelle » est bien souvent négligeable vis-à-vis des autres phénomènes d'élargissement, dès l'instant qu'ils induisent un élargissement bien supérieur à 10^{-5} nm (valeur typique d'élargissement naturel).

2.3.2. Elargissement Doppler statistique :

Soit un atome émetteur de fréquence au repos ν_0, lorsqu'il est animé d'une vitesse V selon la direction d'observation, la fréquence apparente émise est alors donnée par :

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{V}{c} \right) \tag{2.24}$$

avec c la vitesse de la lumière.

Cette dernière expression de la fréquence Doppler peut encore s'écrire sous la forme suivante en tenant compte de la variation relative de longueur d'onde de la raie :

$$\frac{\delta\nu_V}{\nu_0} = \frac{\delta\lambda_V}{\lambda_0} = \frac{V}{c} \tag{2.25}$$

où λ_0 est la longueur d'onde émise au repos, $\delta\nu_V$ (ou $\delta\lambda_V$) le déplacement en fréquence (ou longueur d'onde) correspondant à la vitesse la plus probable V.

Si les mouvements des atomes émetteurs dans le milieu sont uniquement d'origine thermique, alors ces atomes de masse m à la température T auront une vitesse la plus probable :

$$V = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{2.26}$$

avec k la constante de Boltzmann.

Ainsi l'élargissement Doppler s'exprime :

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{2.27}$$

La superposition des raies émises par le plasma contenant un ensemble d'atomes animés de vecteurs vitesse orientés dans toutes les directions de l'espace avec des modules répartis selon une loi maxwellienne, conduit à un profil Doppler de type Gaussien :

$$I_\lambda = \frac{I}{\sqrt{\pi}\Delta\lambda_V} \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_V} \right)^2 \right] = I(\lambda_0) \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_V} \right)^2 \right] \tag{2.28}$$

où I est l'intensité totale de la raie.

La demi-largeur à $1/e$ $\Delta\lambda_v$ est lié à la largeur à mi-hauteur (FWHM) $\Delta\lambda_D$ de la raie par l'équation :

$$\Delta\lambda_D = 2\sqrt{\ln 2}\,\Delta\lambda_V = \frac{\lambda_0}{c}\sqrt{\frac{8\ln 2\,kT}{m}} = 7{,}16.10^{-7}\,\lambda_0\sqrt{\frac{T}{M}} \tag{2.29}$$

avec M la masse atomique de l'espèce en u.m.a.

2.3.3. Elargissement collisionnel, ou élargissement de pression

L'élargissement collisionnel est dû aux divers processus de collisions élastiques et inélastiques qui peuvent se produire dans le milieu avec une autre particule (atome, ion, électron). Ce type d'élargissement $\Delta\lambda$ (FWHM) associé à un déplacement de raie Δd conduit à un profil de type Lorentzien ayant pour expression :

$$I(\lambda) = \frac{I}{\pi}\frac{\Delta\lambda}{(\Delta\lambda)^2 + (\lambda - \lambda_0 + \Delta d)^2} \tag{2.30}$$

On peut distinguer 3 types d'interactions selon la nature des collisions :

- Elargissement de Van de Waals

Si les perturbateurs sont des atomes, on parle d'effet Van der Walls. Sous un potentiel de Van der Waals $V = -\hbar C_6 / r^6$ l'élargissement total à mi-hauteur est donné par la relation suivante [23] :

$$\Delta\lambda = 8{,}16\frac{\lambda_0^2}{c} N\langle u\rangle^{3/5}\left(\frac{C_6}{\hbar}\right)^{2/5} \tag{2.31}$$

Avec un décalage en longueur d'onde du centre de la raie :

$$\Delta d = 2{,}96\frac{\lambda_0^2}{c} N\langle u\rangle^{3/5}\left(\frac{C_6}{\hbar}\right)^{2/5} \tag{2.32}$$

avec C_6 la constante d'interaction de Van der Waals, $\langle u\rangle$ la vitesse moyenne, N la densité d'atome et $\hbar$ la constante de Planck réduite. Il est à noter que le décalage induit par ce phénomène est communément admis comme dirigé vers le rouge avec un rapport entre décalage spectral et demi-largeur à mi-hauteur égale à 0,36 [23,29]. Cependant d'autres auteurs ne sont pas si catégoriques sur la théorie d'élargissement de Van der Waals dans la

mesure où le coefficient d'interaction C_6 est assez difficile à calculer avec une bonne précision dans une approche de cas simplifié. Traving [30] explique que ce coefficient est difficilement mesurable pour des atomes à structure complexe et que cette approche simplifiée est utile pour des atomes ayant une structure simple, ainsi que pour les gaz rares.

- Elargissement de résonance

L'élargissement de résonance est dû à l'interaction de l'atome émetteur avec un atome identique lorsqu'un niveau de la raie émise est couplé au niveau fondamental (niveau de résonance). Le potentiel d'interaction est alors de la forme $V = -\hbar C_3 / r^3$, avec une largeur totale à mi-hauteur proportionnelle à la densité de neutres N, qui peut être approximée par [23,31,32] :

$$\Delta\lambda \approx \frac{6}{16}\sqrt{\frac{g_1}{g_2}}\left(\frac{\lambda_0^2}{\pi^2 \varepsilon_0 m_e c^2}\right) N \tag{2.33}$$

- Elargissement Stark

Si les perturbateurs sont des particules chargées telles que les électrons ou des particules lourdes ionisées, on parle d'effet Stark. En effet, l'élargissement résulte de la perturbation de l'atome émetteur par le champ électrique des particules chargées du plasma. Ainsi les électrons très mobiles vont avoir une durée d'interaction très faible par rapport à la durée d'émission, ils vont alors avoir une interaction décrite par la théorie des collisions individuelles (ou approximation d'impact). Dans le plasma les électrons provoquent un élargissement, le profil qui en résulte est asymétrique avec un déplacement vers le rouge. Les atomes émetteurs vont être soumis au champ électrique des ions plus lourds et plus lents, durant toute la durée de l'émission, entraînant une décomposition des niveaux d'énergie par effet Stark. Cet effet peut être décrit par la théorie quasi-statistique de Holtsmark, et le potentiel d'interaction va varier en $1/r^2$ (effet Stark linéaire) pour l'atome d'hydrogène ou les atomes hydrogénoïdes, alors que pour les autres atomes le potentiel va varier en $1/r^4$ (effet Stark quadratique).

o Dans le cas de l'effet Stark linéaire pour les atomes hydrogénoïdes, l'élargissement sera donné par l'expression :

$$\Delta\lambda = 2{,}5\times10^{-9}\,\alpha(N_e, T_e) N_e^{2/3} \tag{2.34}$$

avec le paramètre de mi-largeur $\alpha(N_e,T_e)=\left|\lambda-\lambda_0\right|/F_H$ tabulé pour la plupart des raies hydrogénoïdes par Griem [24,33] pour des profils normalisés en fonction de la densité électronique N_e et de la température électronique T_e. $F_H=\left(4\pi N_e/3\right)^{2/3}e/\left(4\pi\varepsilon_0\right)$ est le champs de Holtsmark.

- Dans le cas de l'effet Stark quadratique s'appliquant pour les atomes non hydrogénoïdes, l'élargissement et le déplacement (shift) sont donnés par les expressions suivantes [31,34], obtenues à partir des travaux de Griem [24,33] :

$$\Delta\lambda=2w\left(1+1,75A\left(1-C_0R\right)\right) \tag{2.35}$$

$$\Delta d=d\pm 2wA\left(1-0,75R\right) \tag{2.36}$$

avec w la mi-largeur à mi-hauteur due aux électrons $w=w_n(T)\,N_e/N_e^0$, A l'élargissement quasi-statique dû aux ions $A=A_N(T)\left(N_e/N_e^0\right)^{1/4}$, $N_e^0=10^{22}m^{-3}$ et C_0 qui prend la valeur de 0,75 pour un émetteur neutre ou 1,2 pour une émetteur ionique. La mi-largeur à mi-hauteur de l'impact des électrons $w_n(T)$, et le paramètre d'élargissement des ions $A_N(T)$ sont donnés par Griem [24,33] pour une densité électronique $N_e^0=10^{22}m^{-3}$. Le paramètre R est une mesure de l'écrantage de Debye et de la corrélation ion-ion.

Il est à remarquer que dans les plasmas, dès lors que la densité de composantes neutres commence à être 100000 fois inférieure à la densité de composantes chargées, l'élargissement dû aux perturbateurs neutres (Van der Waals et résonance) sera négligeable devant l'effet Stark. L'élargissement de pression pourra alors être approximé par l'élargissement Stark uniquement.

2.3.4. Fonction d'appareil

La nature même des éléments optiques constitutifs de la chaîne spectroscopique (CCD, lentilles, miroirs, réseau et largeur de fente) provoque un élargissement de type Gaussien fonction de la longueur d'onde. Cette fonction dépend directement du matériel utilisé et ne peu être déterminée que expérimentalement en fonction de la longueur d'onde, et bien souvent aussi déterminé pour différentes ouvertures de fente d'entrée et de type de réseau

utilisé. En théorie la fonction d'appareil du spectromètre est linéaire. Cependant en réalité la dépendance n'est pas linéaire, car issu de la convolution des pixels de la matrice CCD par celle des différents éléments optiques.

En règle générale la fonction d'appareil est déterminée expérimentalement pour un montage optique, une ouverture de fente d'entrée et un réseau donné, à partir de l'enregistrement d'une raie d'émission d'un gaz à basse pression dont le profil très étroit peut être assimilé à un « Dirac ». Le profil enregistré donne alors directement la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil.

2.3.5. Allure du profil

Le profil global d'émission résultera des différents phénomènes d'élargissement expliqués précédemment qui viennent influencer le profil global d'émission de la raie. Les élargissements de même type se combinent de la façon suivante :

- pour les élargissements Gaussien :

$$\Delta\lambda_G = \sqrt{\Delta\lambda_{appareil}^2 + \Delta\lambda_{Doppler}^2} \tag{2.37}$$

- pour les élargissements Lorentzien :

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_{naturel} + \Delta\lambda_{Stark} + \Delta\lambda_{Van\ der\ Waals} + \Delta\lambda_{résonnance} \tag{2.38}$$

Le profil global est un profil de Voigt résultant de la convolution d'un profil Gaussien et d'un profil Lorentzien :

$$V(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\lambda')\, L(\lambda - \lambda')\, d\lambda' \tag{2.39}$$

La contribution de ces élargissements est plus ou moins importante en fonction des conditions intrinsèques de température et de densité du plasma. En prenant l'exemple du calcium, on peut estimer ses élargissements dans des conditions typiques de température et densité électronique de plasma d'ablation, dont les valeurs sont données dans le Tableau 2.1:

Tableau 2.1 : Valeurs typiques d'élargissements (en pm) pour un plasma d'ablation laser en prenant principalement exemple sur des transitions du calcium.

	N_e (cm^{-3})		T (K)		calcul effectué sur l'espèce ci-dessous	remarque
Type d'élargissement	1.10^{14}	1.10^{18}	5000	20000		
Doppler			3	6,5		
Fonction d'appareil			25			
Van der Walls			< quelques pm		Quelque soit l'espèce	
Naturel			0,02 0,01 0,007		Ca I @ 422,7nm Ca II @ 396,8 nm Ti I @ 499,9 nm	Indépendant de N_e et T
Stark	0,012 0,022	120 220	Varie très peu sur cette gamme de T		Ca I @ 422,7nm Ca II @ 396,8 nm	

	N atomes (cm^{-3})				
	1.10^{14}	1.10^{18}			
Résonance	0,01	100	Ne varie pas en fonction de T	Ca I @ 422,7nm	

Ainsi, dans le cas de l'ablation laser, où les collisions sont nombreuses et la température suffisante pour entretenir un degré d'ionisation relativement important, l'élargissement de Van der Waals pourra être considéré comme négligeable face à l'élargissement Stark. De plus les élargissements naturel et de résonance restent faibles devant l'effet Stark. La contribution Lorentzienne du profil total sera alors prise égale à l'élargissement Stark.

La partie gaussienne du profil, prendra en compte le cumul de l'effet Doppler et de la fonction d'appareil.

Lors de l'étude spectroscopique nous allons considérer les trois types d'élargissements cités précédemment dont les effets sont prépondérants sur les autres.

Chapitre 3 : Dispositif Expérimental

3. Dispositif expérimental

3.1. Ablateur laser

Le dispositif d'ablation laser utilisé pour cette étude est installé dans la salle blanche de la plate forme CERTeM, située sur le site de la société ST Microelectronics. Il est composé (cf. Figure 3.1) d'un bâti de dépôt (1) avec son sas d'introduction d'échantillon (2), d'un laser excimère et de l'optique de mise en forme du faisceau (3), d'un ozoneur (4), d'un RHEED, d'un spectromètre imageur associé à une camera intensifiée recevant la lumière du plasma *via* un jeu de lentilles et fibres optiques (7) et de différentes baies de contrôle (8) (Mouvements, four, balance à quartz, vannes/pompes).

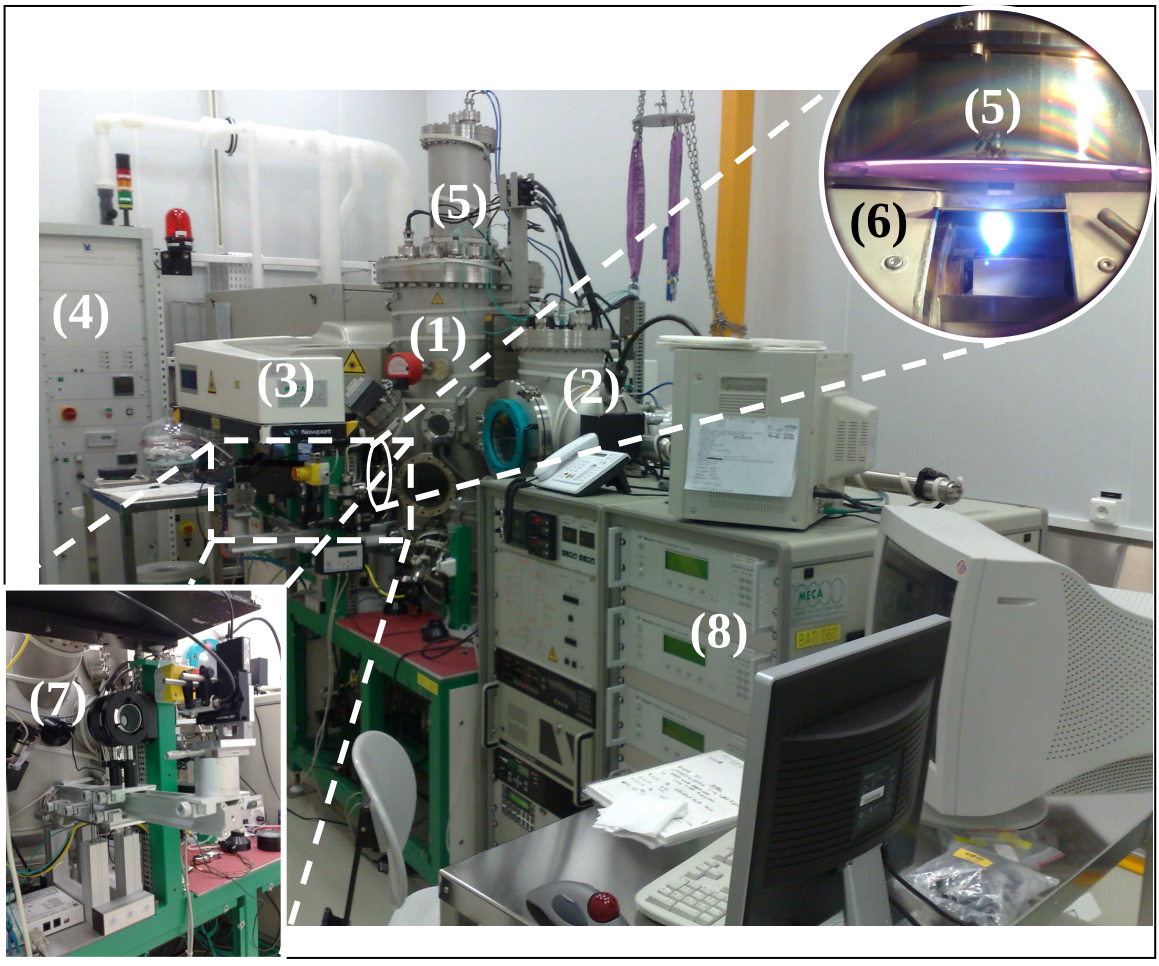

Figure 3.1 : Dispositif d'ablation laser.

3.1.1. Bâti de dépôt

Le bâti réalisé par la société Meca 2000 et sous la responsabilité de Jérôme Wolfman, a été installé en 2004 sur cette plate-forme. Il est composé principalement de :

- **Chauffage du substrat** par un four en SiC à chauffage résistif, pouvant atteindre 800°C (5)

- **Déplacement des cibles** latéralement et en hauteur, avec support pour plusieurs cibles (barilier à six emplacements pouvant contenir des supports hexagonaux pour 6 cibles, soit un total possible de 36 cibles). Ce barilier comporte quatre moteurs pour les translations latérale et verticale, ainsi que les rotations des cibles sur elle-même et du barilier entier. Sur la Figure 3.1, le barilier est surmonté d'une tuile refroidie (6) par circulation d'eau qui protège les moteurs de déplacement du barilier de la chaleur dégagée par le four situé à l'aplomb. L'ensemble est représenté en détail sur la Figure 3.2 avec une illustration du plasma formé par le faisceau laser (en bleu). La tuile a du être modifiée pour cette étude, car il n'avait pas été envisagé de réaliser une étude spectroscopique du plasma à la conception de l'ablateur. Une ouverture a donc été pratiquée sur le toit de la tuile et une casquette métallique horizontale de faible épaisseur (inférieure à 2 mm) a été fixée afin de limiter la chaleur rayonnée par le four (Figure 3.2, pièce en vert).

- **Pompes :** elles permettent d'obtenir un vide résiduel de 10^{-6} Pa. Le bâti est conçu pour travailler à une pression allant jusqu'à 100 Pa en régulant le débit de gaz, et jusqu'à la pression atmosphérique de manière statique. Deux jeux classiques constitués d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire turbo sont installés sur le bâti principal, ainsi que sur le sas d'introduction de wafer, comme illustré sur la Figure 3.3

- **Alimentation en gaz** : Il est possible d'introduire, de façon contrôlée par débitmètre massique, de l'argon, du dioxygène et un mélange ozone/dioxygène. Trois gammes de débits sont possibles, avec des maxima de 50 $cm^3.min^{-1}$ pour le dioxygène, 200 $cm^3.min^{-1}$ pour dioxygène et argon, et 500 $cm^3.min^{-1}$ pour dioxygène. Ce dernier sert principalement à une meilleure oxydation après dépôt.

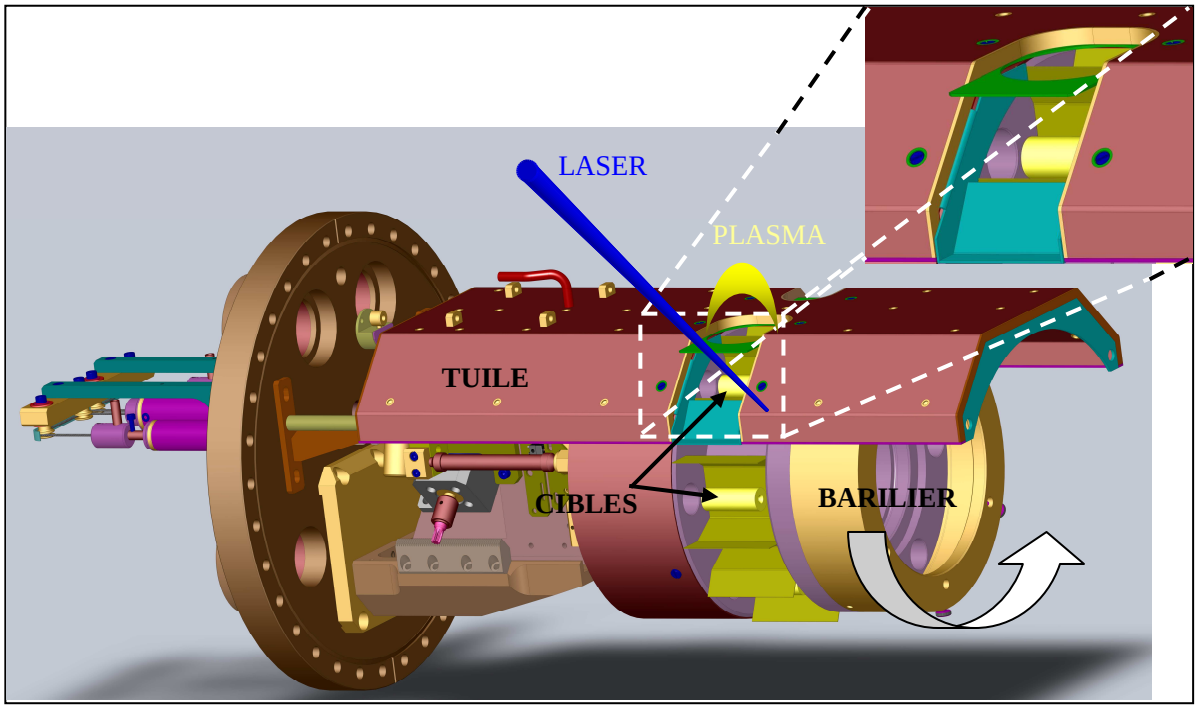

Figure 3.2 : Schéma du barilier et de sa tuile de protection refroidie, vue côté visée optique.

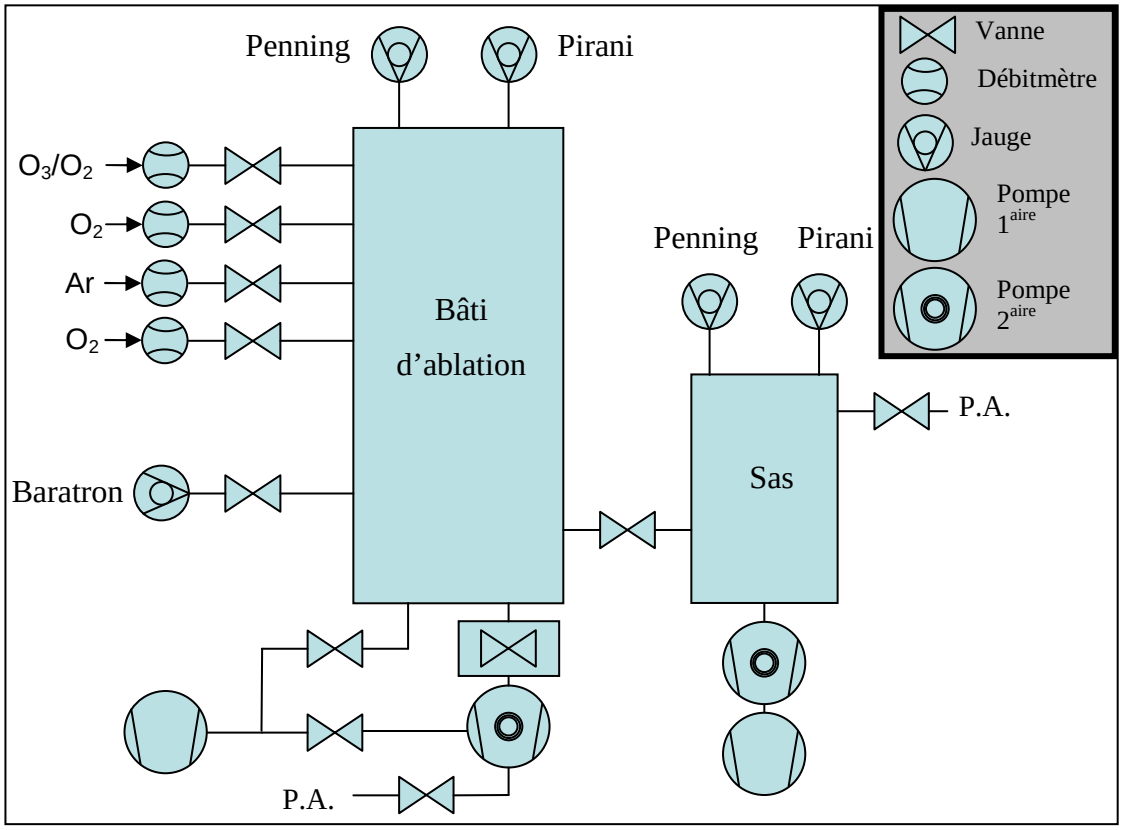

Figure 3.3 : Synoptique du bâti d'ablation laser.

3.1.2. Laser

Le laser utilisé est un laser excimère KrF (PM888 Lumonix), de longueur d'onde 248 nm pouvant délivrer une énergie maximale de 800 mJ pour une durée de pulse de 25 ns, avec une cadence de tir pouvant atteindre 40 Hz. Le faisceau laser est mis en forme sur la cible par un jeu de fentes horizontales et verticales afin de sélectionner la partie la plus homogène du spot laser. Ainsi lors des expériences, la taille du spot laser arrivant sur la cible varie typiquement de 2 à 4 mm^2 avec une énergie allant généralement de 60 à 100 mJ, ce qui donne une fluence variant de 1,5 à 5 $J.cm^{-2}$. Afin d'assurer une mesure réelle de la fluence au niveau de la cible, une attention particulière est portée au contrôle de l'encrassement du hublot d'introduction du faisceau laser. Cet encrassement peut significativement faire chuter l'énergie (et donc la fluence) à l'intérieur du bâti, notamment lors des dépôts réalisés à très faibles pressions. Cette précaution est d'autant plus importante que durant mon travail de thèse, l'ablateur a été géré en temps partagé entre plusieurs utilisateurs ayant des objectifs et des conditions de dépôts différents. Ainsi la fluence est régulièrement mesurée à l'intérieur du bâti, et au besoin en cas d'encrassement excessif, le hublot sacrificiel placé juste en aval du hublot étanche du laser est nettoyé.

3.1.3. Cibles

Les matériaux comme le $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), et $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BSTO) sont étudiés au sein du laboratoire pour leurs propriétés diélectrique exceptionnelles, pouvant atteindre 10^5 de permittivité électrique relative dans cas du CCTO monocristallin. La fabrication et le contrôle des cibles ont été réalisés au sein du laboratoire par Cécile Autre-Lambert, Sylvain Roger, et Virginie Brizé. Les cibles ont été élaborées par voie sol-gel modifiée, la cristallinité et la stœchiométrie ont été contrôlées par TEM et diffraction de rayons X.

3.1.3.1. Elaboration du $CaCu_3Ti_4O_{12}$

Le CCTO est préparé par voie sol-gel à partir des précurseurs de carbonate de calcium ($CaCO_3$), d'acétate de cuivre ($(CH_3COO)_2CuH_2O$) et de n-propoxyde de titane ($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$). Le gel est ensuite calciné à 600°C, puis recuit à 900°C afin d'obtenir un composé monophasé. La densification de la cible à partir de la poudre de calcination pressée est réalisée par frittage à 1000°C, sous oxygène.

3.1.3.2. Elaboration du $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (x = 0,6 et 0,5)

Le BSTO est préparé par voie sol-gel à partir des précurseurs de nitrate de baryum ($Ba(NO_3)_2$), de nitrate de strontium ($Sr(NO_3)_2$) et de citrate de titane. Le gel est ensuite calciné à 850°C pendant 5 heures, et donne la phase souhaitée. La densification de la cible à partir de la poudre pressée est réalisée par frittage à 1200°C.

3.2. Spectroscopie d'émission optique et imagerie

L'étude du plasma d'ablation laser a été faite par spectroscopie d'émission optique et par imagerie. L'analyse des spectres a permis de caractériser le panache plasma à différents temps et différentes positions. L'imagerie rapide quant à elle, a permis de visualiser par filtrage de longueurs d'onde, la répartition des espèces dans le temps et dans le panache plasma.

3.2.1. Spectroscopie d'émission optique

Pour des raisons d'encombrement, il n'a pas été possible d'utiliser un spectromètre en visée directe sur le plasma. La lumière issue du plasma est focalisée sur un faisceau de fibres optiques UV-Visible à l'aide d'un jeu de deux achromats (f_1 = 150 mm, et f_2 = 500 mm) donnant un grandissement de 0,3. Les fibres permettent d'acheminer la lumière du plasma sur la fente d'entrée du spectromètre imageur (ACTON modèle SP2756i) sur lequel est installée en sortie une camera CCD (Charge Coupled Device) intensifiée (Princeton Instrument modèle PIMAX2-1003-RB) ou un photomultiplicateur rapide (Hamamatsu R955) ayant un temps de réponse de 2,2 ns. La caméra est reliée à son contrôleur (modèle ST133B) qui permet de synchroniser le déclenchement de la camera avec le laser. Les caractéristiques des différents éléments, représentés sur la Figure 3.4, sont données ci-après :

- Faisceau de fibres

Le faisceau de fibres est constitué de 37 fibres optiques UV-Visibles chacune de 200 µm de diamètre de cœur, alignées et ordonnées sur un diamètre de 1 cm aux deux extrémités.

- Spectromètre imageur

Le spectromètre utilisé possède une focale de 750 mm et dispose d'une tourelle de trois réseaux : 150, 1200, 2400 traits/mm. La fente d'entrée a été réglée avec une ouverture de

30 µm pour la plupart des acquisitions, ce qui offre dans ce cas une fonction d'appareil de largeur à mi-hauteur de 25 pm, à 500 nm avec le réseau de 2400 traits/mm. A cette longueur d'onde et pour ce réseau la fenêtre spectrale est typiquement de 5 nm.

- Camera intensifié (ICCD)

La caméra est commandée par un contrôleur lui permettant d'avoir une fenêtre de temps d'acquisition minimale de 2 ns. La caméra est équipée d'une matrice carrée de 1024×1024 pixels. En mode spectroscopie le pixel correspond à un écart spectral de 5 pm, avec le réseau de 2400 traits/mm et à une longueur d'onde de 500 nm. Avec le grandissement choisi, chacune des 37 fibres intègre la lumière provenant d'une portion de plasma de 0,67 mm de diamètre. Le contrôleur déclenchant la caméra est synchronisé sur le signal de décharge du thyratron du laser, il est alors possible d'avoir une avance confortable d'environ 200 ns par rapport à l'impact du laser sur la cible, avec un jitter assez faible de moins de 10 ns.

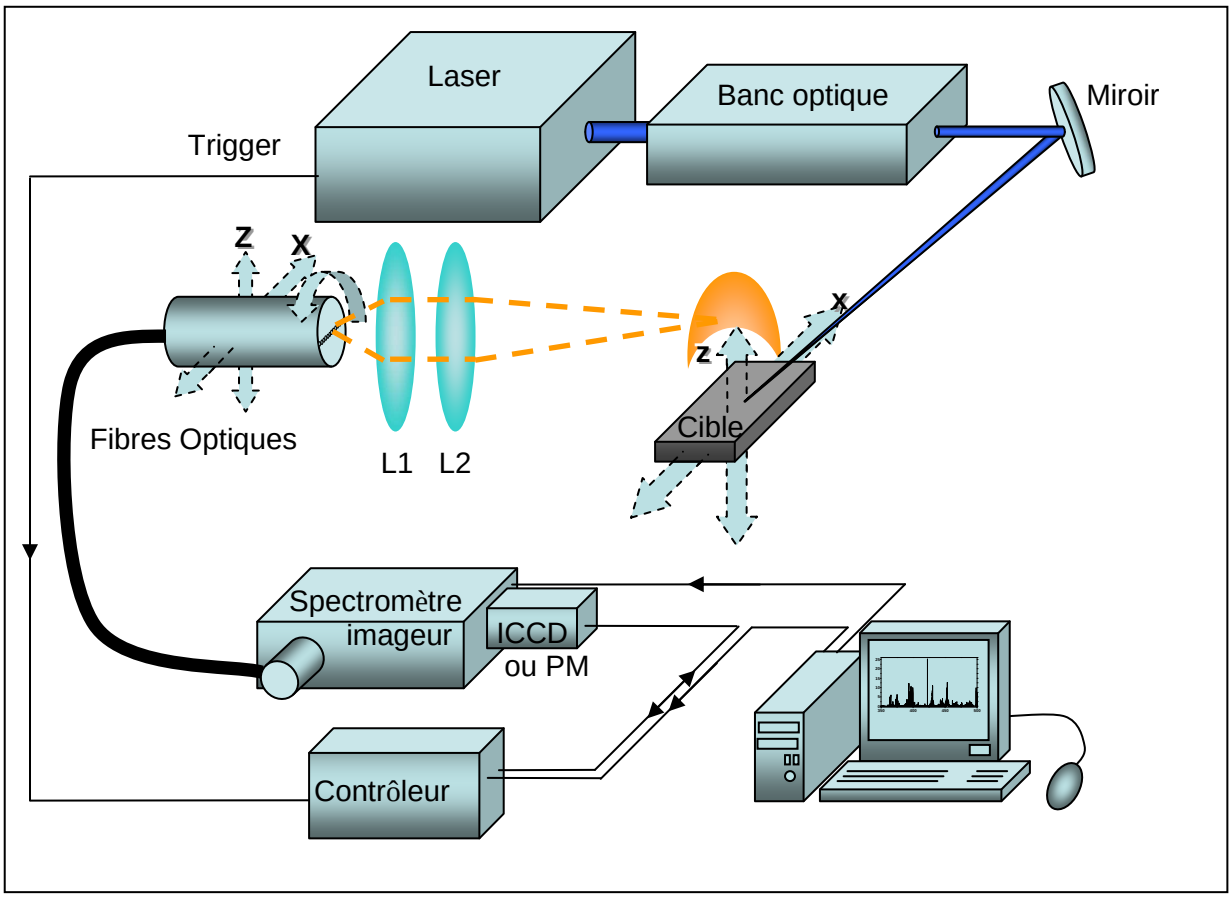

Figure 3.4 : Schéma du dispositif de spectroscopie optique d'émission.

Nous avons caractérisé la plume plasma par spectroscopie en la scannant verticalement et horizontalement avec un déplacement XZ micrométrique motorisé. Pour ces deux types d'orientations, les fibres sont placées soit à l'horizontale (Figure 3.5-(a)) soit à la verticale (Figure 3.5-(b)), en tournant simplement le système de fourreau dans lequel elles sont fixées. L'ajustement de la position des fibres par rapport au plasma se fait par les platines de translation sur lesquelles le faisceau de fibre est monté. Ainsi les spectres sont acquis simultanément soit sur un rayon, soit sur une hauteur d'un même tir laser.

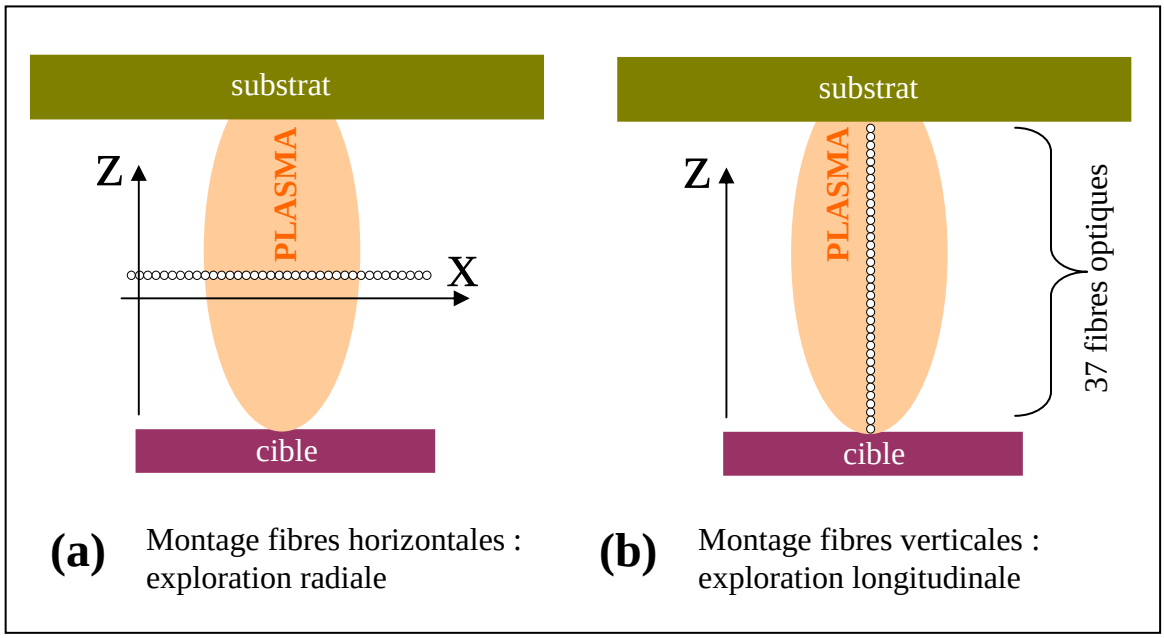

Figure 3.5 : Orientations des fibres en fonction du type d'observation : (a) radiale, (b) longitudinale.

3.2.2. Imagerie

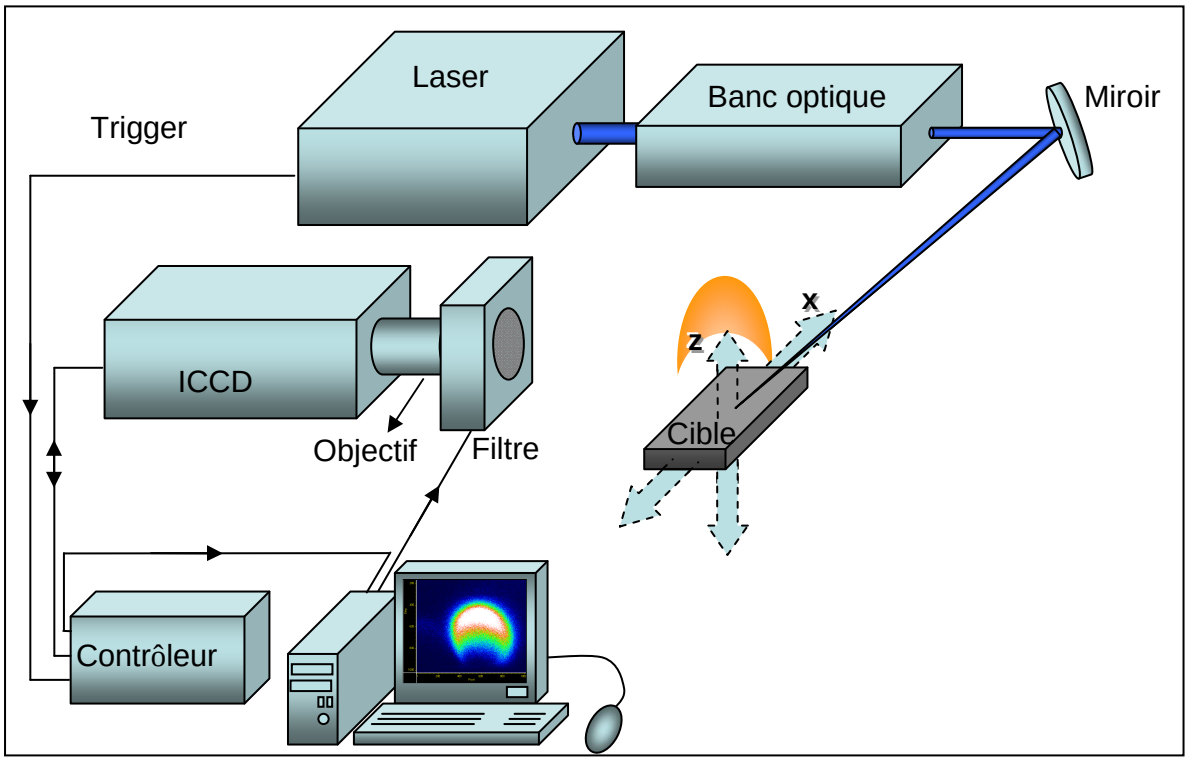

Figure 3.6 : Schéma du dispositif d'imagerie.

En mode imagerie (Figure 3.6) la caméra est équipée d'un objectif UV (Pentax, modèle B7838-UV) de 78 mm de focale et d'une ouverture allant de f/3,8 à f/16. Elle permet l'observation en visée directe du panache plasma. La résolution temporelle de la caméra est de 2 ns, par contre les images du plasma sont prises avec une fenêtre d'intégration de 50 ns typiquement afin d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Avec une distance plasma-objectif d'environ 30 cm, la résolution spatiale du panache plasma par la caméra est typiquement de 31 µm/pixel. En fonction de l'intensité lumineuse, afin de ne pas saturer la caméra, des filtres neutres sont intercalés devant l'objectif (Transmittance = 1%, 10% et 20% à 632,8 nm). Dans un deuxième temps, il se révèle intéressant de pouvoir discerner la répartition spatiale des différentes espèces rayonnantes du plasma en utilisant un filtre passe-bande centré sur la longueur d'onde d'émission d'une raie représentative de l'espèce choisie. Nous avons disposé d'un filtre électronique accordable (Varsipec, modèle VS-VIS-07-35-STD) pour le domaine spectral 400 à 720 nm, complété par des filtres interférentiels pour les émissions observées en dehors de cette bande spectrale. Les longueurs d'onde d'observation et les largeurs spectrales à mi-hauteur (FWHM) sont données dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Longueurs d'onde d'observation et largeurs à mi-hauteur des filtres utilisés.

λ (nm)	Δλ (nm) (FWHM)	Modèle / caractéristique de filtre
394	10	Filtre interférentiel à bande étroite
400 ⋮ 550 ⋮ 720	2,53 ⋮ 7,23 ⋮ 12,83	Varispec
780	10	Filtre interférentiel à bande étroite

3.2.3. Etalonnage et réglage

3.2.3.1. Fonction d'appareil

Afin de connaître l'élargissement spectral induit par le matériel, la fonction d'appareil a été déterminée en mesurant l'élargissement des raies d'argon et de mercure d'une lampe basse pression (6035 Hg(Ar) Newport). La lampe basse pression possède un spectre dont les raies sont élargies principalement par élargissement naturel, les autres effets d'élargissement (Stark, Van der Walls, Doppler…) étant négligeables. De plus cet élargissement naturel se trouve négligeable face à la fonction d'appareil. La lampe étant mise en lieu et place du plasma, afin de connaître l'influence de toute la chaîne optique (hublot, lentilles, fibres) en fonction des caractéristiques du spectromètre imageur (résolution du réseau, longueur d'onde utilisée et largeur de la fente d'entrée), ainsi que la caméra. Pour le réseau de 2400 traits/mm et une ouverture de fente de 30 µm la valeur de la fonction d'appareil est typiquement comprise entre 20 et 25 pm, pour les longueurs d'ondes du visible (Figure 3.7).

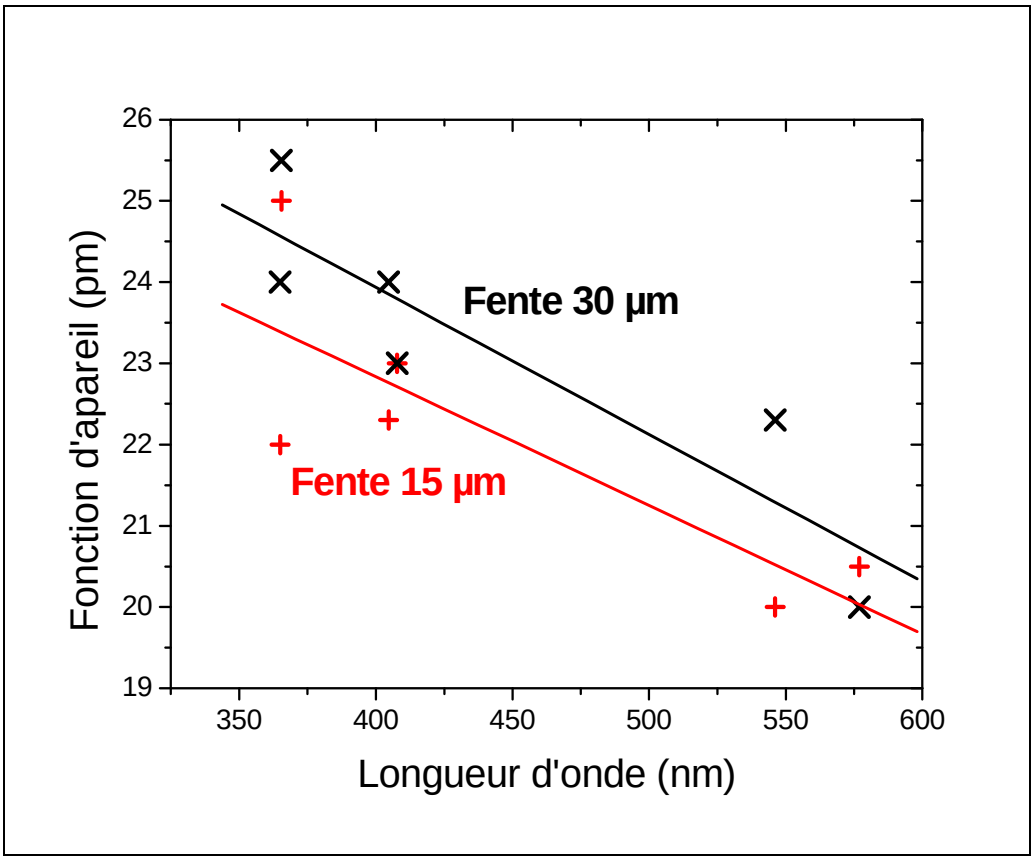

Figure 3.7 : Fonction d'appareil pour le réseau de 2400 traits/mm avec deux ouvertures de fente d'entrée.

3.2.3.2. Calibration en intensité

Chaque élément de la chaîne optique (hublot, lentilles, fibres, spectromètre et caméra) possède sa propre courbe de transmission. Afin de connaître la réponse spectrale de toute la chaîne optique, la calibration en énergie a été réalisée en mettant en lieu et place du plasma une lampe à ruban de tungstène d'intensité calibré (LSK113 Lot Oriel). Le facteur de calibration relative est donné sur la Figure 3.8 pour le réseau de 2400 traits/mm avec un temps d'intégration de 2 ms, une fente d'entrée de 30 µm en moyennant sur les fibres éclairées.

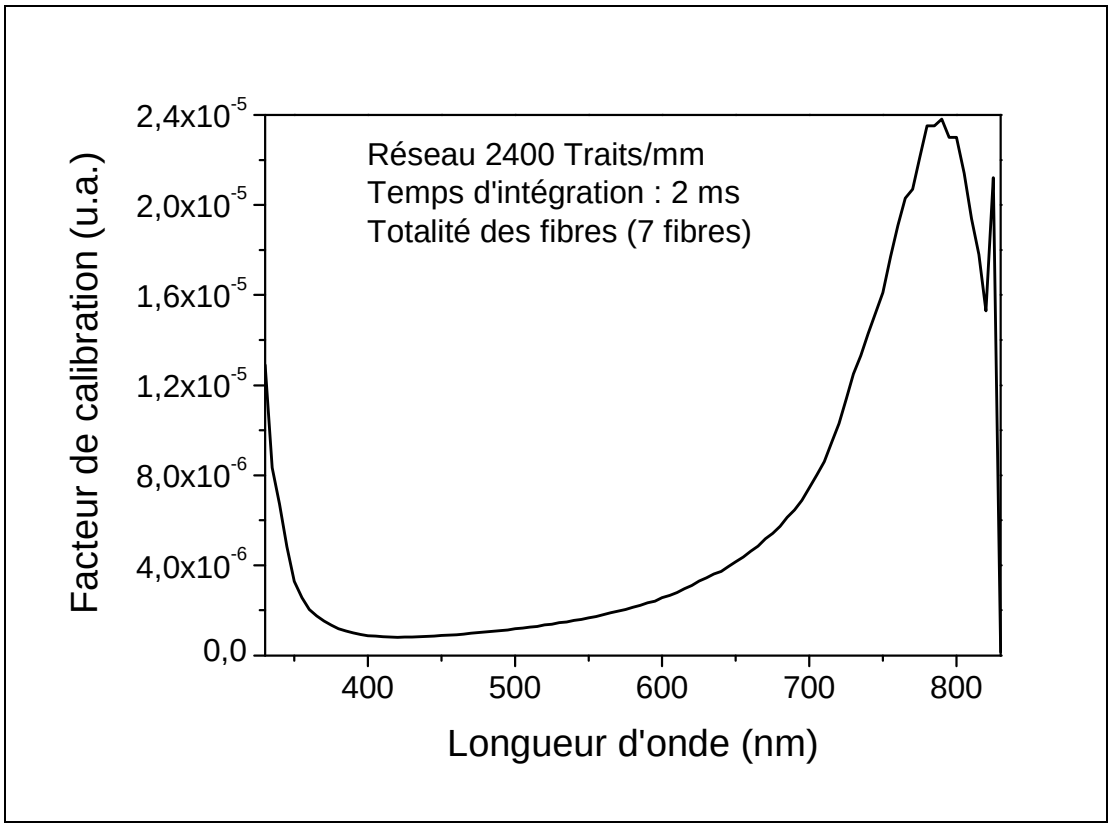

Figure 3.8 : Calibration relative en intensité pour le réseau de 2400 traits/mm, ouverture de fente de 30 µm, et un temps d'intégration de 2 ms.

3.2.3.3. Grandissement

Le jeu de lentilles servant à imager le plasma sur les fibres optiques est de focale connue, mais après installation il est tout de même préférable de vérifier si le grandissement réel est bien celui prévu par le calcul par rapport à la distance estimée entre le plasma et les fibres. Cette distance est limitée, de part l'espace restreint de part et d'autre du hublot de visée. La calibration a été réalisée en mettant en lieu et place du plasma un motif lumineux ayant des distances connues. Nous avons fait réaliser au laboratoire, par Denis Couratin, un motif de trous percés formant une croix de un centimètre par trois centimètres (pièce illustrée sur la Figure 3.9). Ces trous sont rendus lumineux grâce à des fibres optiques standard éclairées à l'autre extrémité par une source lumineuse. Il suffit alors de mesurer la distance séparant deux points lumineux sur l'image donnée par le couple spectromètres/caméra pour connaître le grandissement réel. Ainsi pour notre installation notre grandissement est bien de 0,3.

De plus ce dispositif permet de régler le parallélisme entre la cible, le faisceau de fibres optiques et la caméra.

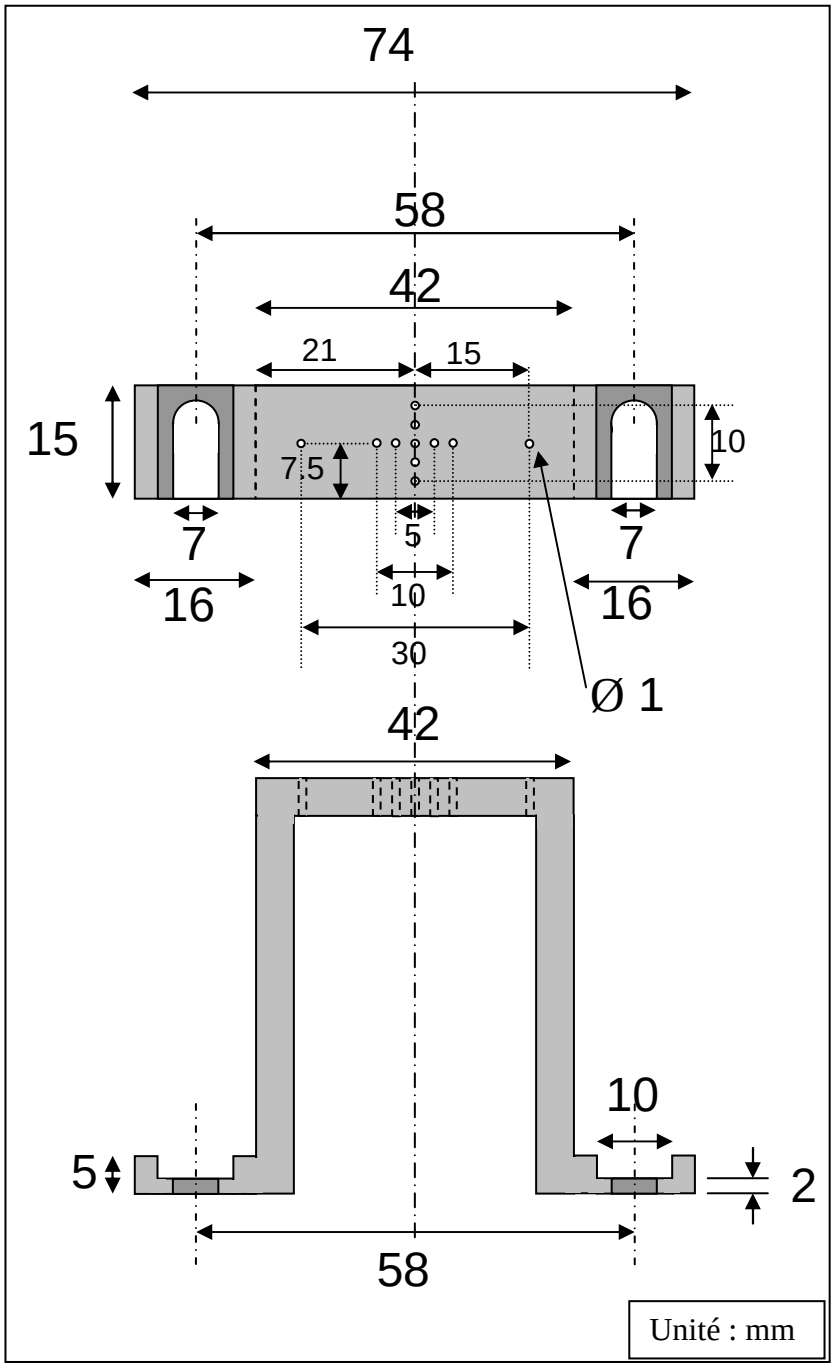

Figure 3.9 : Pièce à motifs pour support de fibres utilisée pour la détermination du grandissement optique.

Chapitre 4 : Simulation de spectres d’ablation laser

4. Simulation de spectres d’ablation laser

4.1. Etat de l’art

La plupart des études de simulation de spectres portent sur la caractérisation du profil d’une raie d’émission [35,36]. Ces études sont restreintes aux plasmas ne comportant que peu d’espèces, rarement plus de deux et ne traient pour la plupart que de raies susceptibles de ne pas être auto-absorbées.

Si l’on souhaite caractériser le plasma tout au long de sa propagation, il faut tenir compte des phénomènes d’absorption d’un plasma non uniforme. Des travaux ont porté sur l’étude de la non-uniformité du milieu par simulation de raie « self-reversed ». Les premières études théoriques sur les raies self-reversed ont été menées par Bartels [37-39] d’une part, et, Cowan et Dieke [40] d’autre part. Leurs études ont été repris dans de nombreux travaux, dont ceux de Karabourniotis [41-45] Zwicker [27], Fishman et al [28,46], Gornushkin et al [47,48].

Les études citées précédemment conviennent pour les plasmas composés de peu d’espèces et il devient beaucoup plus difficile d’avoir une étude complète obtenue à partir de toutes les espèces pour l’ablation de cibles multiéléments. Dans ce cas il est plus adapté de simuler sur une gamme spectrale choisie avec un maximum d’espèces. Ceci afin de pouvoir caractériser le plasma quelque soit ces conditions au cours du temps pour toute position dans la plume. Le modèle développé par Hermann et al. [49] apporte une simulation relativement rapide de ces spectres en fonction des différents paramètres intrinsèques du plasma multiéléments, pour une large gamme spectrale et pour différents types de plasma : optiquement mince, optiquement épais uniforme ou non-uniforme. Le code LTESpec tiré de ces travaux, à été réalisé par J. Hermann, il est présenté en détail au paragraphe suivant.

4.2. Le code LTESpec

Les caractéristiques du plasma ont principalement été déterminées à partir de la comparaison entre spectres expérimentaux et spectres simulés. La simulation a été réalisée à l'aide du code LTESpec, développé par J. Hermann, et fait l'objet d'une collaboration entre le LP3 et le LEMA.

4.2.1. Description du code LTESpec

Ce code permet de déterminer les différents paramètres du plasma en ajustant le spectre simulé avec des conditions bien précises sur le spectre expérimental. LTESpec permet le calcul de la radiance spectrale pour un plasma non-uniforme à l'ETL composé de plusieurs espèces en prenant en compte les phénomènes d'absorption. Les hypothèses simplificatrices sont :

- Un plasma non-uniforme est simulé par une décomposition en deux plasmas uniformes possédant chacun leurs propres paramètres caractéristiques.

- Le plasma est uniquement composé d'espèces atomiques (atomes et ions atomiques) et d'électrons, espèces largement majoritaires dans les plasmas d'ablation laser.

Pour chaque zone plasma, les paramètres d'entrée sont :

- Température électronique, T_e
- Densité électronique, N_e
- Epaisseur du plasma, l
- Proportion entre les différentes espèces

Les données spectroscopiques relatives aux transitions concernées pour la simulation des spectres, sont principalement issues des bases de données du NIST [50] et de Kurucz [51]. La fonction d'appareil ainsi que les élargissements et les déplacements de raies liés notamment à l'effet Stark peuvent être saisis à partir de données issues de la littérature et permettent de compléter la base de données du code.

Le code LTESpec permet de calculer la radiance spectrale pour différents types de plasma à l'ETL selon les équations suivantes :

- **Pour un plasma uniforme optiquement mince**, la relation s'écrit :

$$I = \frac{A_{ul}}{4\pi}\frac{hc}{\lambda_0} N_u l P_e(\lambda) \qquad (4.1)$$

Avec $P_e(\lambda)$ le profile en émission et l l'épaisseur du plasma.

- **Pour un plasma uniforme optiquement épais** simulé par une zone (voir éq. 2.18), la relation est :

$$I(\lambda, kT) = L(\lambda, kT)(1 - e^{-\alpha(\lambda,kT)l}) \text{ , (W.m}^{-3}\text{.sr}^{-1}\text{)} \qquad (4.2)$$

Avec $L(\lambda, kT)$ la radiance spectrale du corps noir à la température T et $\alpha(\lambda, kT)$ le coefficient d'absorption spectrale :

$$\alpha(\lambda, kT) = \pi r_0 \lambda^2 f_{lu} N_l P(\lambda_0, \lambda)\left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right)\right], \text{ (en m}^{-1}\text{)} \qquad (4.3)$$

et : $r_0 = 2{,}818 \times 10^{-15}$ m : rayon de l'électron

h : constante de Planck

c : la vitesse de la lumière

f_{lu} : force d'oscillateur ("l" pour le niveau bas, "u" pour le niveau haut)

N_l : densité de population du niveau bas de la transition

$P(\lambda_0, \lambda)$: Profil spectral de Voigt normalisé (en absorption) et centré à la longueur d'onde λ_0

- **Pour un plasma non-uniforme optiquement épais** simulé par deux zones, la relation est la suivante [52] :

$$I = L_1(\lambda, kT_1)(1 - e^{-\alpha_1(\lambda,kT_1)l_1})e^{-\alpha_2(\lambda,kT_2)l_2} + L_2(\lambda, kT_2)(1 - e^{-\alpha_2(\lambda,kT_2)l_2}) \text{ , (W.m}^{-3}\text{.sr}^{-1}\text{)} \qquad (4.4)$$

Avec les indices "1" pour le cœur et "2" pour la périphérie.

De cette expression, on peut distinguer les différentes sources d'émission et d'absorption dans un plasma non-uniforme optiquement épais. A partir des termes sources, $L_1(\lambda, kT_1)$ et $L_2(\lambda, kT_2)$, des radiances spectrales des corps noir à la température du cœur et de la périphérie, respectivement, on a dans chacune de ces deux zones de l'auto-absorption

(représenté par les expressions soulignées en rouge). L'émission lumineuse sortant du cœur est également absorbé dans la périphérie (expression souligné en bleu).

4.2.2. Paramètres clés

4.2.2.1. Température électronique

Sous la condition de l'ETL, mesurer la température électronique revient à connaître la température du gaz. Pour un plasma à une zone, ce paramètre renseigne directement sur le ratio neutres/ions, l'ajustement de la température se fait en tenant compte de l'ensemble des raies des différentes espèces présentes sur la gamme spectrale simulée.

Dans un plasma à deux zones, il est nécessaire d'ajuster deux températures, celle du cœur T_1 et celle de la périphérie T_2. Ainsi T_1 détermine la proportion d'espèces ioniques par rapport aux espèces neutres dans le cœur. T_2 joue le même rôle sur la périphérie. Les raies « self-reversed » présentent un grand intérêt dans l'ajustement des températures, comme on peut le constater sur la Figure 4.1 où est simulé une gamme spectrale incluant les raies de Ca II à 393 nm et 396 nm. Une variation de T_1 influencera directement la hauteur des bords du profil (Figure 4.1-(a)), alors qu'une variation de T_2 modifiera la profondeur du creux (Figure 4.1-(b)).

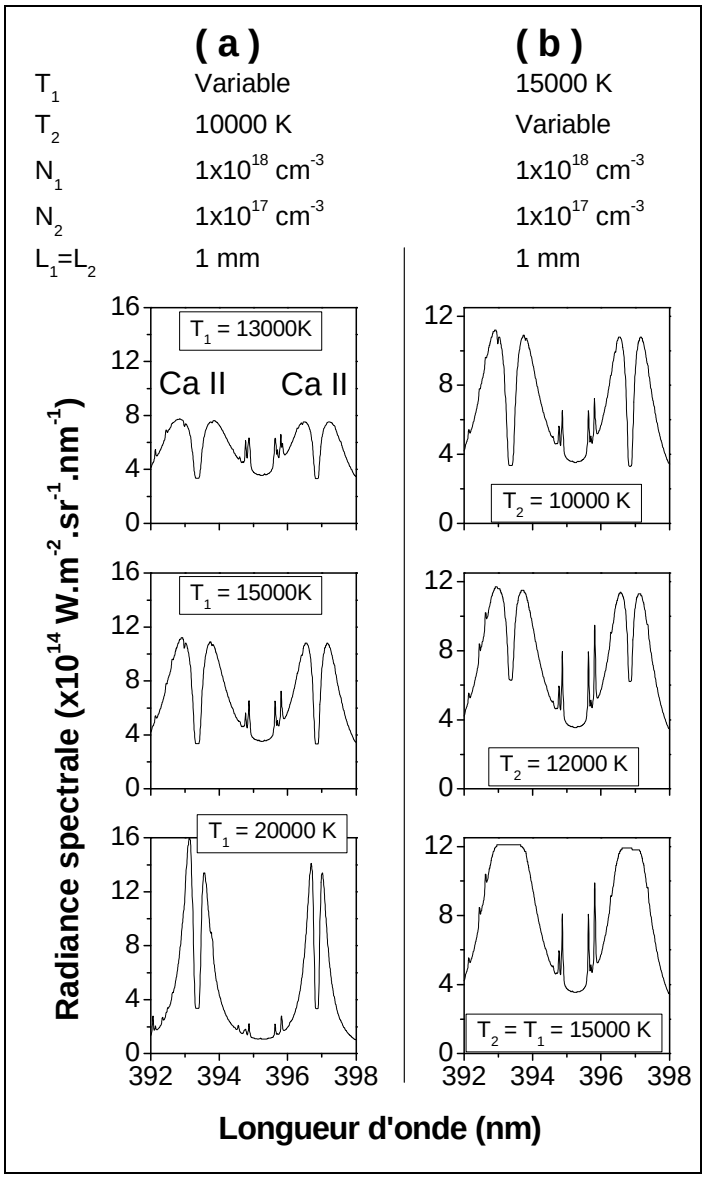

Figure 4.1 : Influence des températures sur le spectre calculé d'un plasma constitué de 2 zones uniformes.

Remarque : limite de validité du modèle à deux zones

Dans le cas d'un modèle à deux zones, l'effet de creusement a une limite fixé par le corps noir de température T_2 et les « sommets » du profil sont limités par le corps noir de température T_1 [53,54]. Ces limites sont illustrées par Fujimoto [55] et reprises sur la Figure 4.2. Ceci peut conduire à l'apparition d'un plateau non réaliste en fond de creux dans les cas où la température T_2 est suffisamment élevée. En réalité, le gradient étant continu, le creusement ne peut présenter ce genre de plat et n'est limité que par la ligne de base.

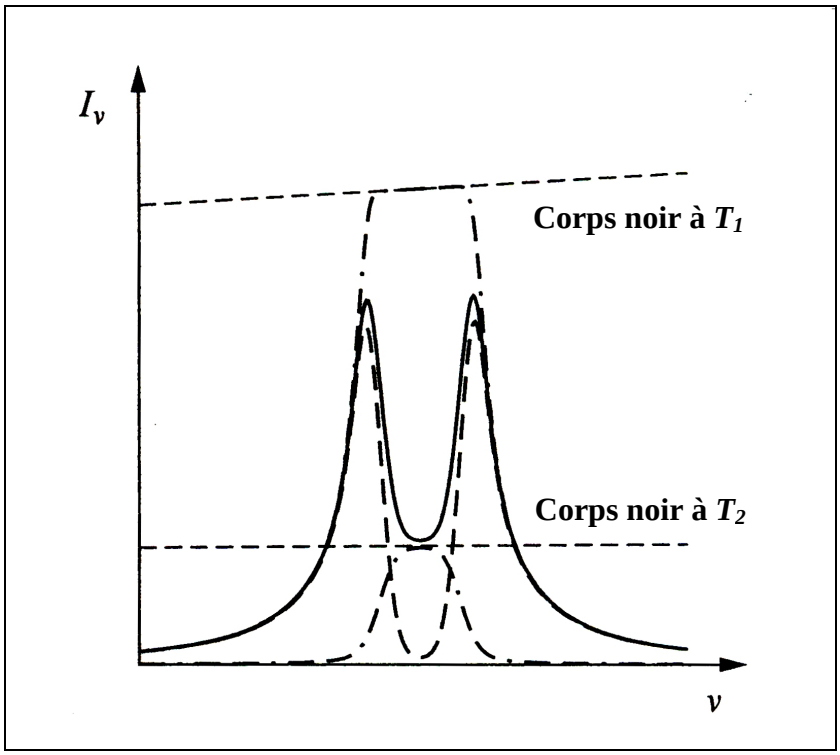

Figure 4.2 : Limite d'émission d'un profil « self-reversed » simulé par deux températures, d'après Fujimoto [55].

4.2.2.2. Densité électronique

Une estimation précise de la densité électronique nécessite le choix de raies dont la largeur Stark est significative afin d'avoir une bonne sensibilité sur l'ajustement de la densité électronique dans le modèle.

Pour les plasmas simulés par deux zones où apparaissent des raies inversées, ce sont les ajustements sur les ailes du profil extérieur et sur la largeur du creusement du profil qui vont guider la détermination de la densité électronique N_1 du cœur et N_2 de la périphérie. Les effets de ces deux paramètres sont bien distincts comme on peut le voir sur la Figure 4.3-(a) où la variation de N_1 n'affecte pas la largeur du creusement du profil lié à la densité N_2 et la Figure 4.3-(b) où l'augmentation de N_2, pour N_1 fixé se traduit sur le profil uniquement par un élargissement du creusement.

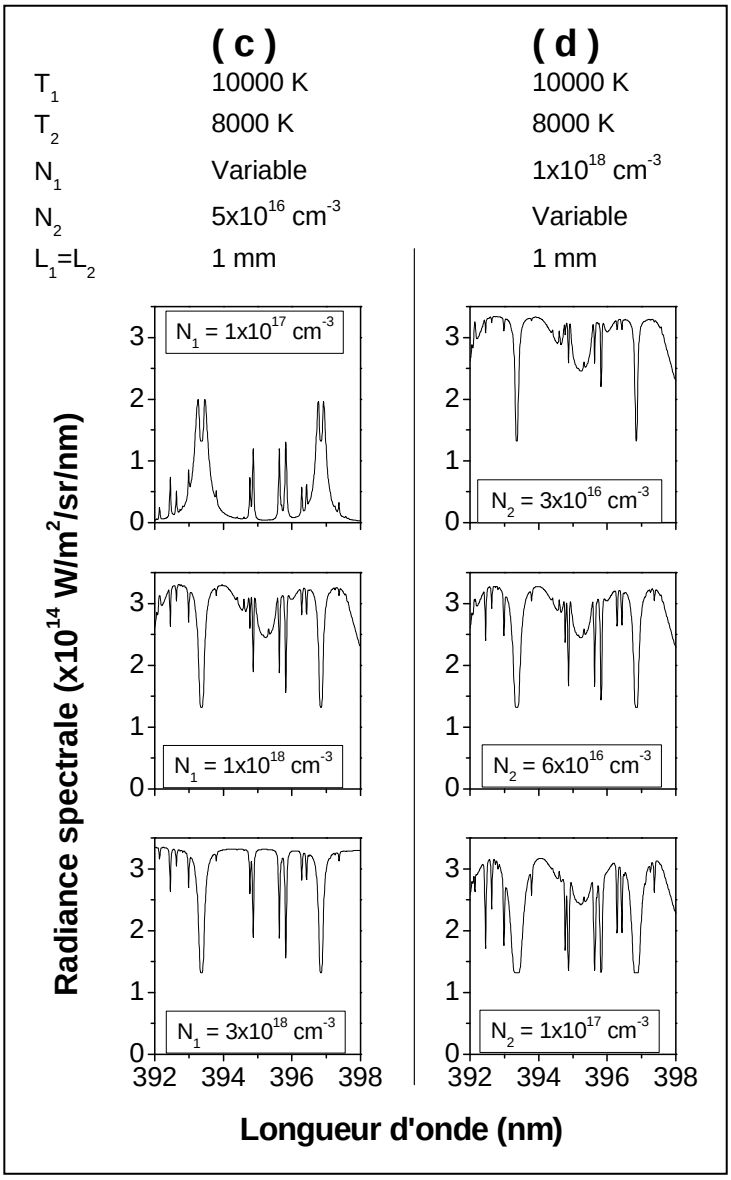

Figure 4.3 : Influence des densités électroniques sur le spectre calculé d'un plasma constitué de deux zones uniformes.

4.2.2.3. Epaisseur

Pour un plasma uniforme optiquement mince, le profil d'émission est fonction du produit densité du niveau émetteur par épaisseur (cf. éq. (4.1)). Pour ce type de plasma l'épaisseur est facilement estimable à partir de l'imagerie. Il est possible de procéder de la même manière pour les plasmas uniformes optiquement épais. Par contre, cela devient plus délicat dans le cas de plasmas non-uniformes. L'épaisseur totale peut toujours être estimée par imagerie, cependant il est moins évident d'attribuer les épaisseurs de ce que l'on désigne par « le cœur » et « la périphérie ». Pour l'estimation de la largeur nous nous sommes référés

à la littérature [52], où la répartition du diamètre se fait pour un cœur de même dimension que la périphérie.

Il est à noter que dans le cas d'un plasma non uniforme, comme cela peut être le cas en ablation laser, le cœur est plus chaud et dense que la périphérie, cela implique que l'épaisseur optique du cœur est beaucoup plus forte que celle de la périphérie. Dans ces conditions, la simulation réalisée avec LTESpec néglige la zone périphérique se trouvant caché par le cœur qui est considéré comme suffisamment épais pour « l'occulter ».

4.2.3. Aspect global des spectres simulés UV-visible-NIR selon la nature du plasma

Dans ce paragraphe sont présentés les spectres simulés par LTESpec. Nous avons considéré trois cas de plasmas pouvant être rencontrés en ablation laser, voir Figure 4.4. Les simulations sont ici effectuées sur une large gamme spectrale, de l'UV au proche infrarouge et avec des valeurs de température et de densité réalistes afin d'illustrer l'allure globale du plasma.

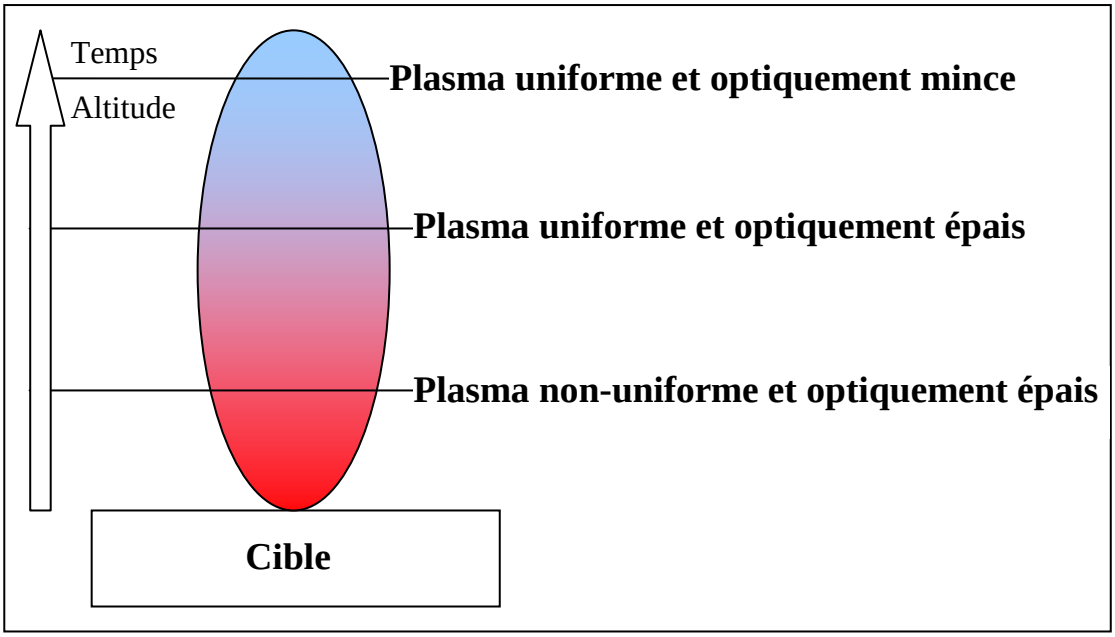

Figure 4.4 : Zones caractéristiques typiques de plasmas d'ablation laser, liées à l'uniformité, la densité et la température du plasma.

4.2.3.1. Plasma uniforme optiquement mince

Dans les plasmas optiquement minces, le phénomène d'auto-absorption est négligeable, l'épaisseur optique $\alpha(\lambda, kT)l$ est très faible et l'émission d'une raie est définie par (Cf. équation 2.15) :

$$I(\lambda) = \varepsilon l = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ul} N_u l P_e(\lambda) \tag{4.5}$$

Un exemple est donné Figure 4.5. Dans ce cas les raies d'émission ne sont pas absorbées et leur intensité n'est pas limitée par le corps noir de même température que le milieu émetteur.

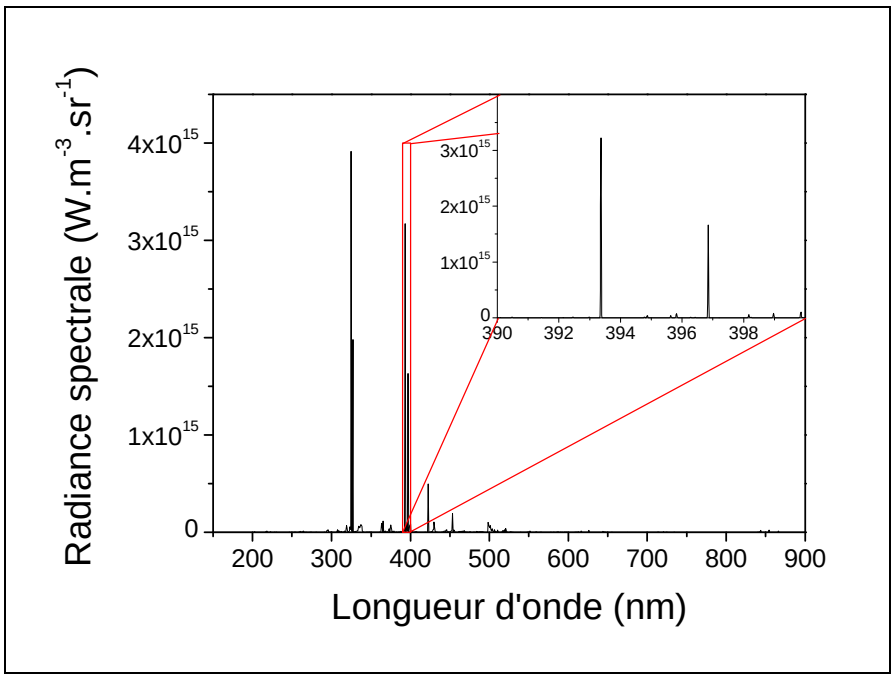

Figure 4.5 : Spectre d'un plasma optiquement mince à la température de 5000 K et pour une densité électronique de 1.10^{14} cm^{-3}.

4.2.3.2. Plasma uniforme optiquement épais

Dans les plasmas uniformes optiquement épais, le spectre émis est issu d'un milieu où les collisions ont un grand rôle dans la perte d'énergie du plasma. Les espèces se refroidissent, tout en maintenant le plasma épais. Dans ce type de plasma où l'auto-absorption est efficace, la radiance est donnée par l'équation (4.2). Le spectre d'émission présente l'aspect d'un spectre de raies, l'intensité des raies est limitée par celle du corps noir de même température, comme on peut l'observer sur la Figure 4.6.

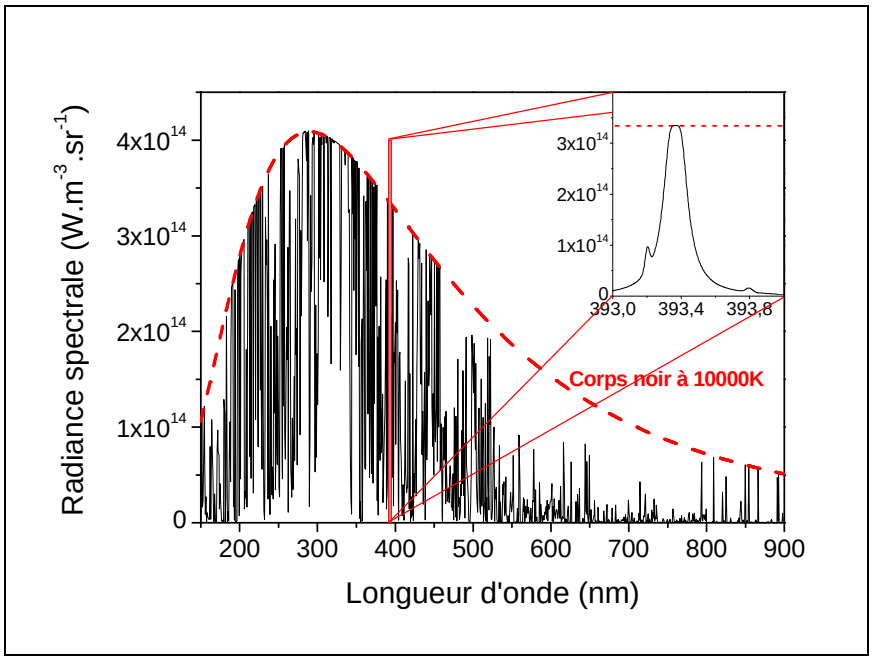

Figure 4.6 : Spectre d'un plasma uniforme à la température de 10000 K et pour une densité électronique de 2.10^{16} cm^{-3}.

4.2.3.3. Plasma non-uniforme optiquement épais

Comme décrit précédemment dans la section 2.2.3, la non-uniformité du plasma va induire une absorption des raies, les spectres peuvent alors former dans certains cas un creusement au sommet de la raie. L'approche du modèle considérant le plasma comme composé de deux zones permet de calculer la radiance spectrale à partir de la relation (4.4). Le spectre global peut présenter des aspects totalement différents, selon les conditions de températures et de densités, comme on peut le voir sur la Figure 4.7 et la Figure 4.8.

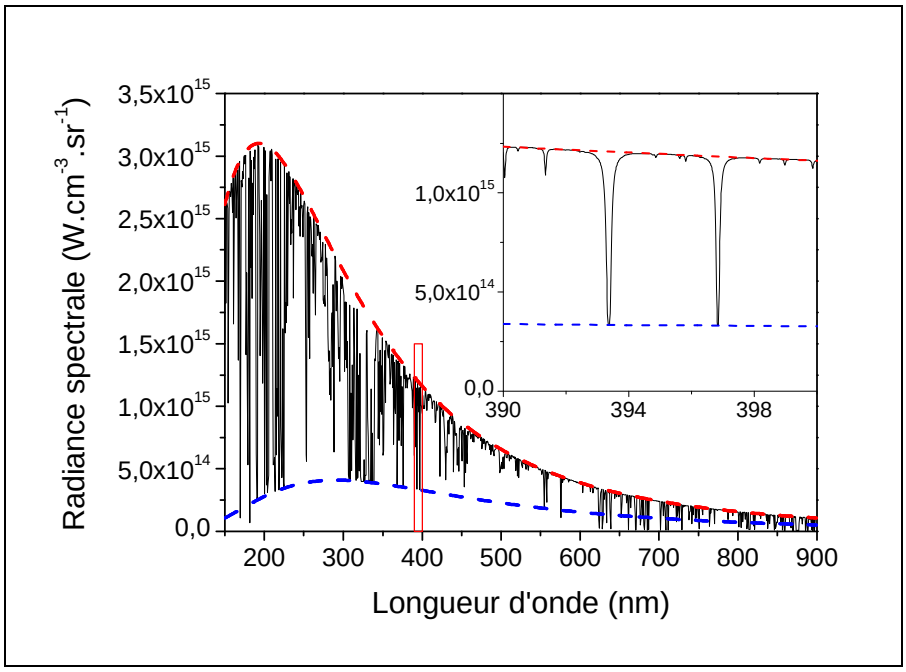

Figure 4.7 : Spectre d'un plasma non uniforme, au cœur à T_1 = 15000 K et N_1 = 1.10^{17} cm^{-3}, où apparait l'absorption d'espèce plus froides de la périphérie à T_2 = 10000 K pour N_2 = 5.10^{16} cm^{-3}.

Pour des temps plus grands, le plasma c'est refroidi et dilué, on observe un spectre de raies, dont certaines présentent le phénomène d'inversion Figure 4.8.

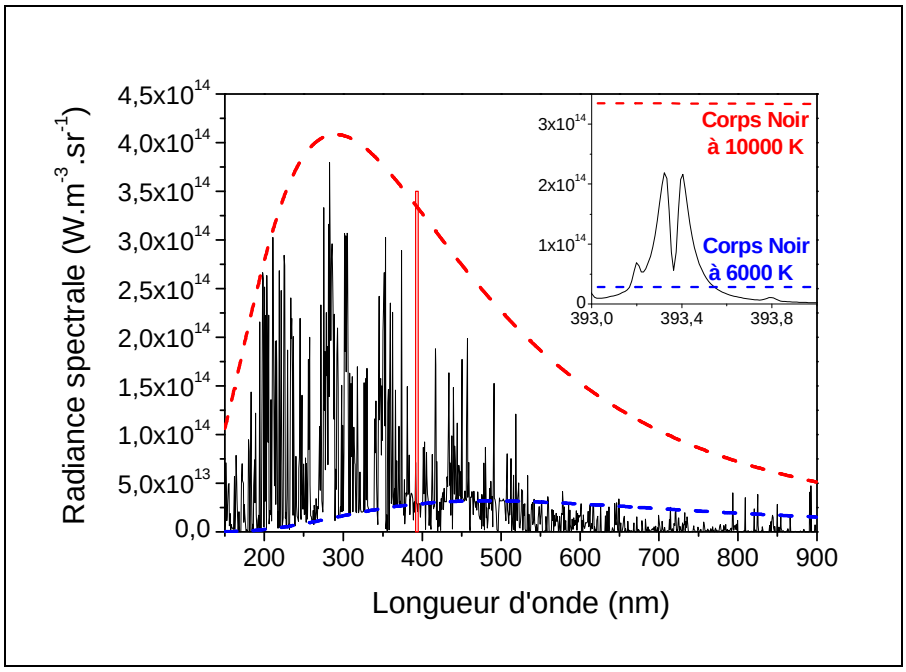

Figure 4.8 : Spectre d'un plasma non uniforme, au cœur à T_1 = 10000 K et N_1 = 2.10^{16} cm^{-3}, où apparait l'absorption d'espèce plus froides de la périphérie à T_2 = 6000 K pour N_2 = 5.10^{15} cm^{-3}.

4.3. Conclusion

Le code LTESpec permet de simuler l’ensemble des types de milieux plasmas rencontrés du début à la fin de l’expansion du plasma : minces, épais uniformes ou non-uniformes. Nous verrons dans le chapitre suivant que le traitement en deux zones, bien qu’il soit drastique à priori, conduit à des confrontations modèle-expérience tout à fait cohérentes.

Chapitre 5 : Résultats et discutions

5. Résultats et discutions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats concernant la répartition et la vitesse des espèces lors de la propagation de la plume analysée par imagerie, ainsi qu'une caractérisation spectroscopique spatiotemporelle de la plume plasma. Les spectres expérimentaux sont comparés aux spectres synthétiques obtenus à l'aide du code de simulation LTESpec détaillé dans le chapitre précédent. Une première partie du chapitre est consacré à l'étude en temps et dans l'espace de la propagation de la plume et à la caractérisation spectroscopique du plasma de CCTO. Ensuite est présenté l'analyse de la propagation du plasma de BSTO en fonction de la fluence et de la pression, complété par une analyse spectroscopique du panache. En fin de chapitre, les résultats concernant la mesure de traces de polluants présents dans les cibles seront présentés.

5.1. Etude du $CaCu_3Ti_4O_{12}$

5.1.1. Imagerie et temps de vol

L'homogénéité du plasma représente un des points clés déterminants la qualité du dépôt. L'analyse de la répartition des espèces émettrices est réalisée par imagerie rapide avec le montage détaillé dans le Chapitre 3.

5.1.1.1. Expansion du plasma

5.1.1.1.1. Répartition des espèces

5.1.1.1.1.1. Répartition globale de la plume

L'évolution temporelle de la plume de plasma d'ablation de CCTO intégrée sur toutes les longueurs d'onde est représentée sur la Figure 5.1. On constate que la plume se propage moins loin lorsque la pression est forte et la fluence faible. Sur ces images on distingue deux régimes de propagation. Un premier, dans les premières 500 ns avec un plasma plus confiné proche de la cible, et ensuite le deuxième en forme de bouffée de plasma présentant une

expansion plus homogène en direction du substrat. Ni la fluence, ni la pression dans la gamme présentée sur cette figure ne semblent affecter ce type de comportement.

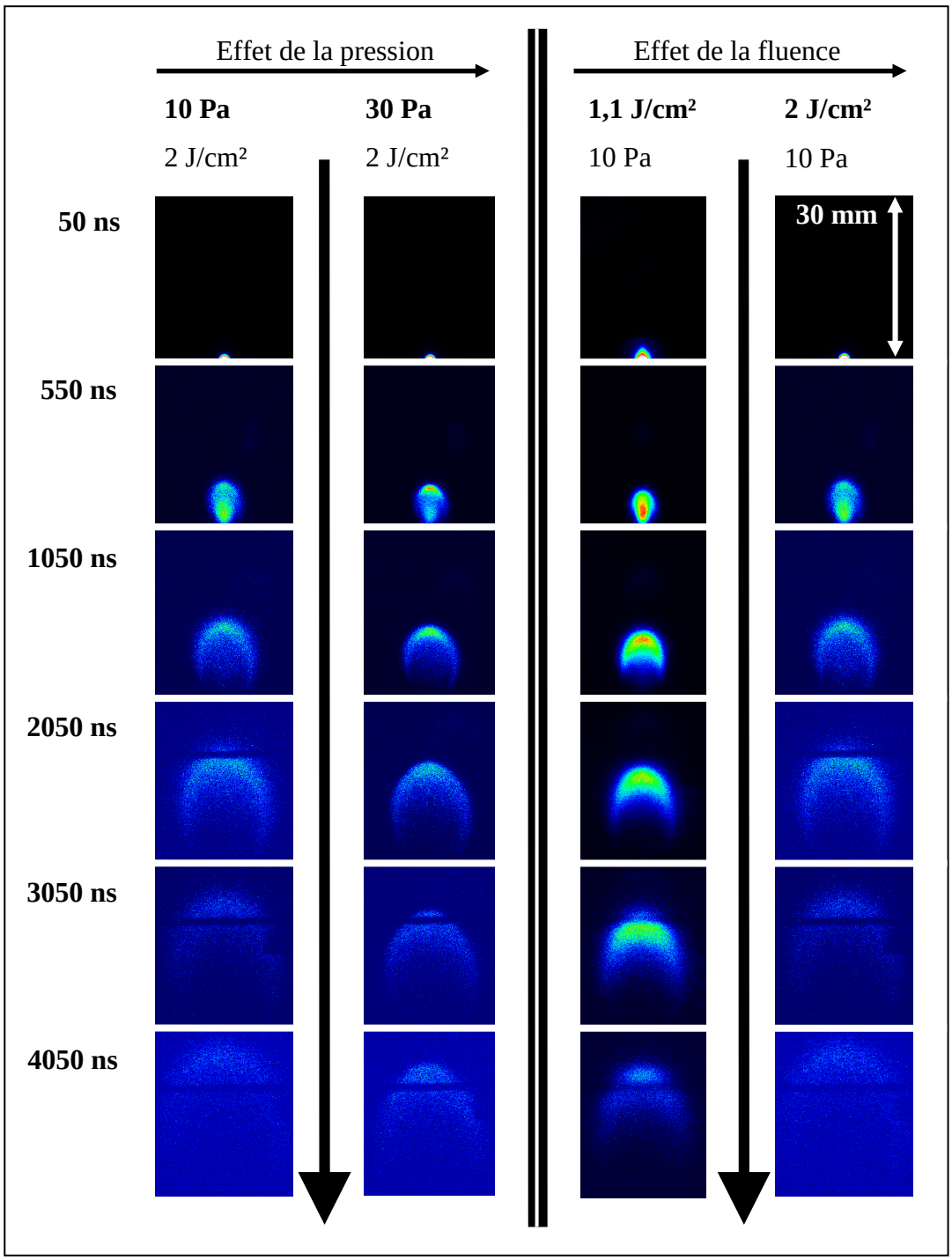

Figure 5.1 : Imagerie de la propagation de la plume plasma de CCTO, intégrée sur toutes les longueurs d'onde du domaine visible, avec un temps de pose Δt = 50 ns.

5.1.1.1.1.2. Répartition par espèces

Afin de contrôler l'homogénéité du dépôt, l'observation de la répartition des espèces dans la plume est réalisée par imagerie, en sélectionnant une bande spectrale étroite avec les filtres présentés dans le Tableau 3.1.

Avant d'utiliser les filtres il a été nécessaire d'identifier les espèces par balayage spectroscopique, pour sélectionner les gammes spectrales contenant des espèces représentatives, avec le moins d'espèces « polluantes » présentes dans la fenêtre spectrale du filtre. Il a été possible de visualiser le comportement des espèces suivantes Ti I, Ti II, Ca I, Ca II, et O I, dont les transitions sont données dans le Tableau 5.1 pour la longueur d'onde centrale du filtre. Il est à noter qu'en raison de la forte prédominance des raies du Ti I, il n'a pas été possible d'isoler totalement les émissions du Ti II dans une gamme spectrale compatible avec les filtres.

Tableau 5.1 : Transitions observées, en imagerie sur le CCTO, selon la longueur d'onde centrale du filtre.

Espèce majoritaire	λ centrale du filtre (nm)	Espèce	λ_0 (nm)	A_{ul} (x 10^6 s^{-1})	E_l (cm^{-1})	E_u (cm^{-1})	J_l	J_u
Ca II	394	**Ca II**	393,366	147	0	25414,4	1/2	3/2
		Ca II	396,847	140	0	25191,51	1/2	1/2
Ca I	422	**Ca I**	422,673	218	0	23652,304	0	1
Ti II	430	**Ti I**	428,499	32	14028,47	37359,13	2	2
		Ti I	428,907	30	6598,749	29907,273	2	2
		Ti II	429,023	4,6	9395,71	32697,99	3/2	5/2
		Ti I	429,094	45	6556,828	29855,248	1	1
		Ti II	429,412	4,7	8744,25	32025,47	5/2	5/2
		Ti I	429,576	130	6556,828	29829,097	1	0
Ti I	500	**Ti I**	498,173	66	6842,96	26 910,71	5	6
		Ti I	499,107	58,4	6742,76	26 772,97	4	5
		Ti I	499,951	52,7	6661,00	26 657,41	3	4
		Ti I	500,721	49,2	6598,75	26 564,39	2	3
		Ti I	501,419	5,3	0	19 937,86	2	1
O I	780	**O I**	777,194	36,9	73768,2	86631,454	2	3
		O I	777,417	36,9	73768,2	86627,778	2	2
		O I	777,539	36,9	73768,2	86625,757	2	1

La répartition de ces espèces est représentée sur la Figure 5.2. Le Cu I a une émission faible et de plus il est en dans une zone de recouvrement partiel avec une forte proportion de raies de titane, il n'a donc pu être exploité. Le Ca II semble réparti uniformément dans toute la plume, et se démarque alors de son état neutre qui a une tendance plus marquée à être contenu dans le bas de la plume. Dans les premières centaines de nanosecondes, le Ca I

semble donc être légèrement moins présent dans le haut de plume que dans le bas de la plume. D'ailleurs ce comportement d'ions majoritaires dans la tête de plume et de neutres dans le bas de la plume est un phénomène bien connu dans les plasmas d'ablation [56-61]. Le Ti I et le Ti II semblent avoir le même comportement, il ressort qu'à chaque instant le titane est globalement présent dans toute la plume et pratiquement uniformément. Cette répartition peut s'expliquer par la présence d'émissions du Ti I dans la gamme spectrale du Ti II. En résumé, le titane et le calcium sont répartis de manière relativement identique à l'intérieur de toute le plume.

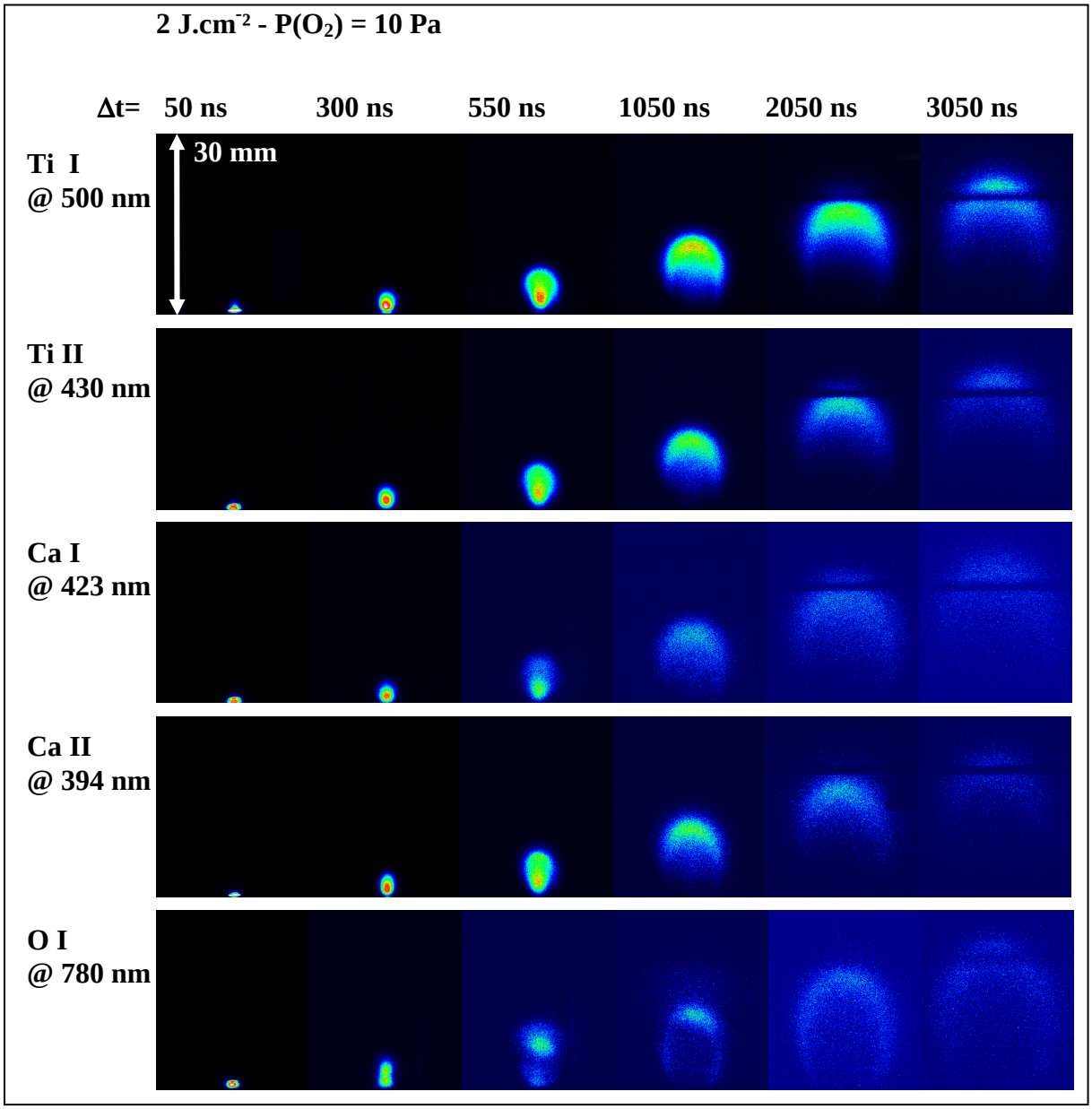

Figure 5.2 : Imagerie à des longueurs d'ondes d'émission du Ti I, Ti II, Ca I, Ca II et O I, pour une fluence de 2 J.cm^{-2} (S = 4,5 mm^2) et sous une pression P(O_2) = 10 Pa. La barre sombre apparaissant sur les images pour les temps supérieurs 1 µs est due à la plaque de protection fixée à la tuile de refroidissement (voir Figure 3.2).

- Cas de O I

Le comportement de l'oxygène atomique O I est un peu à part. Contrairement aux autres espèces son émission a une tendance plus marquée sur l'ensemble de la périphérie de la plume, avec un maximum sur le front de plume. Cette répartition sur l'enveloppe de la plume laisse penser à une interaction entre le plasma et le gaz ambiant.

Sur la Figure 5.3 l'image de la plume à t = 1050 ns a été agrandie. Il y apparaît une zone lumineuse au-dessus du front de plume. Ces photons ne peuvent provenir du front de plume qui n'a pas atteint cette hauteur. Afin d'identifier cette fluorescence, la même expérience a été réalisée dans l'argon, Figure 5.4-(a). La comparaison avec l'image prise dans l'oxygène, Figure 5.4-(b), nous permet de constater la disparition de ce phénomène. Ces observations tendent à laisser penser que cette émission lumineuse peut être attribuée à une interaction entre les électrons rapides du panache (E > 15,85 eV) et l'oxygène du gaz ambiant, conduisant à une excitation dissociative de l'oxygène moléculaire, dont le processus est schématisé Figure 5.4.

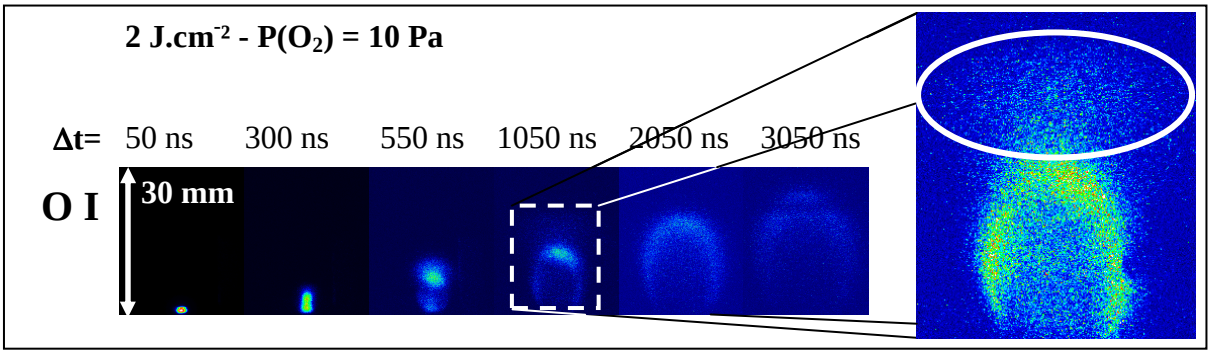

Figure 5.3 : Zone de fluorescence d'oxygène atomique au-dessus de la plume pour une pression $P(O_2)$ = 10 Pa et une fluence de F = 2 J.cm^{-2} (S = 4,5 mm^2).

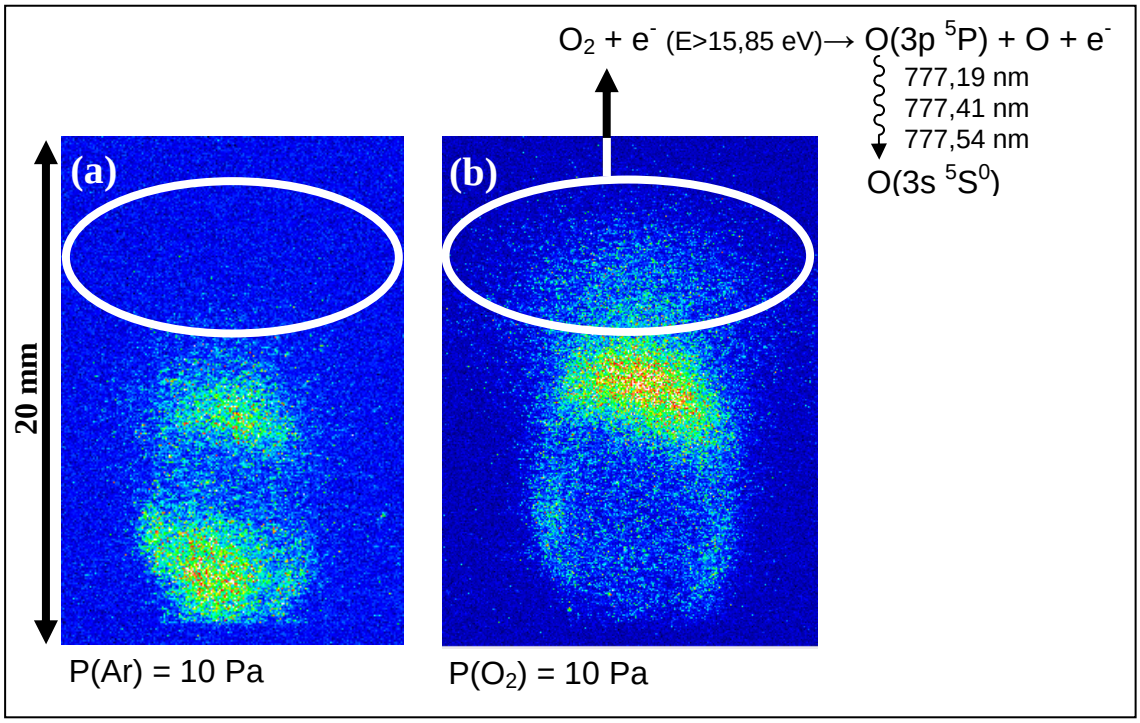

Figure 5.4 : Comparaison d'émission d'oxygène atomique dans un milieu (a) d'argon et (b) d'oxygène à la même pression P(O_2) = 10 Pa et même fluence F = 2 J.cm^{-2} (S = 4,5 mm^2).

Les mécanismes de dissociation électronique de O_2 ont très largement été étudiés et expliqués dans divers publications [62-66]. Il a été montré notamment que c'est l'oxygène du gaz ambiant qui participe majoritairement à l'oxydation du substrat durant la phase de dépôt, et non pas l'oxygène issu de la cible [67]. Il a été montré également que la formation de l'oxygène atomique améliore de façon significative le mécanisme d'incorporation de l'oxygène dans le dépôt [68,69], soit directement sous forme atomique, soit en entrant dans la composition de structures moléculaires telles que CuO ou TiO dans le cas de CCTO.

5.1.1.1.2. Géométrie de la plume

L'expansion des espèces dans le plasma suit principalement deux comportements : une expansion sur une dimension (1D), suivie d'une expansion en trois dimensions (3D). Il est rapporté dans la littérature que le changement de comportement se produit à une hauteur typique égale à la dimension de l'impact [52,70]. Le délai pour arriver à ce changement d'expansion se situe en général entre 150 et 300 ns [70-74]. Cette expansion temporelle est principalement liée à la vitesse des particules, donc aux conditions expérimentales et à la masse atomique de ces particules. Dans nos conditions, en suivant l'évolution de la hauteur du front de plume, Figure 5.5-(a) et la largeur du plasma, Figure 5.5-(b), ce temps se situe autour de 250 ns, ce qui correspond à une hauteur de front de plume d'environ 3,2 mm pour

une largeur d'impact de taille similaire de 3,2 mm, confirmant ainsi les données issues de la littérature.

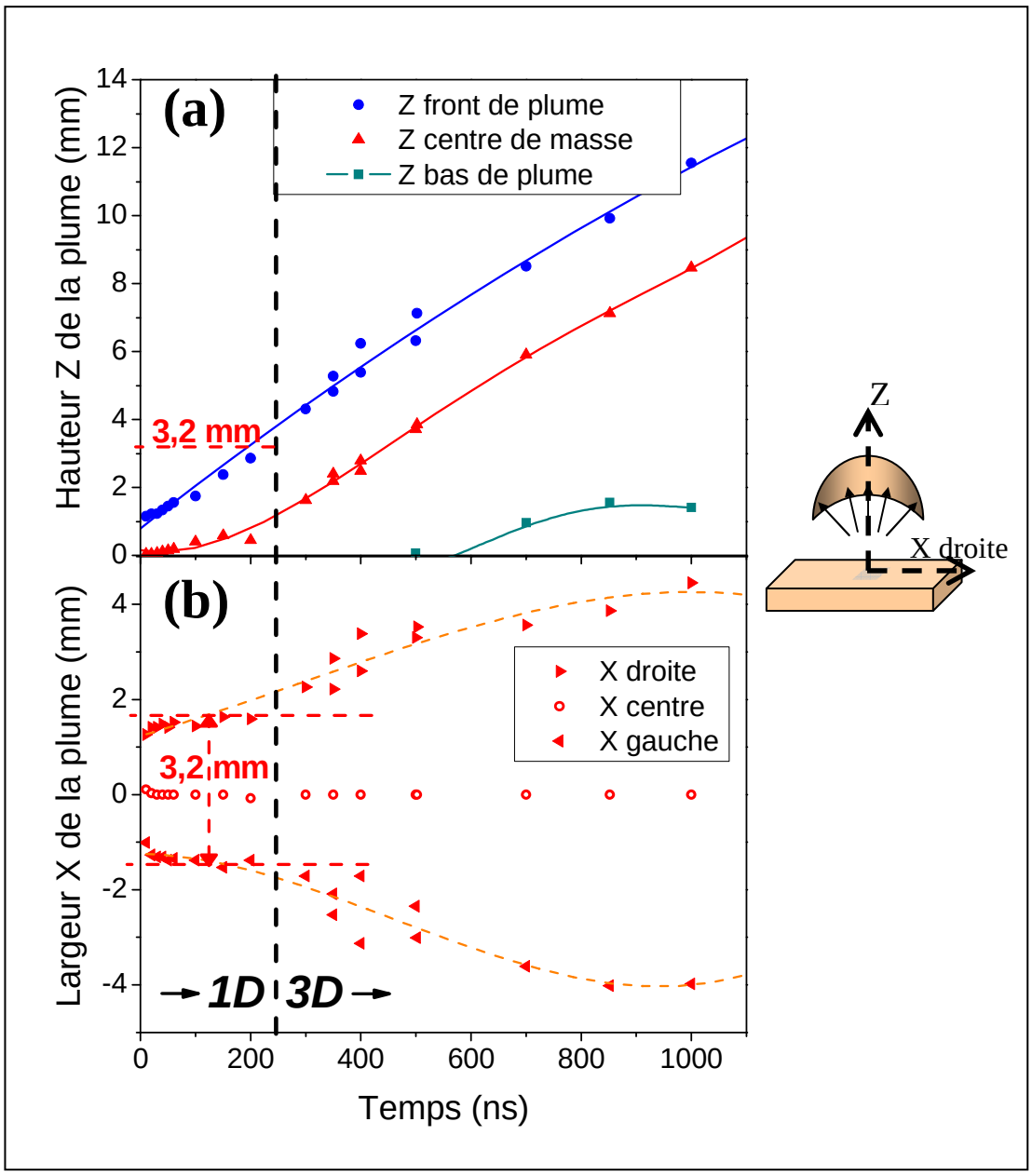

Figure 5.5 : (a) expansion longitudinale et (b) radiale de la plume en fonction du temps pour une pression $P(O_2)$ = 30 Pa et une fluence de 1,1 J.cm^{-2} (S = 4,5 mm^2).

Les particules ablatées se propagent perpendiculaire à la cible, elles sont peu déviées tant que leur vitesse est suffisante de telle sorte qu'elles ne subissent pas de déviations importantes lors des collisions successives, l'expansion se développe alors sur une dimension. Ce n'est qu'après un certain nombre de collisions que les particules perdent suffisamment d'énergie pour que leur expansion se développe dans les trois dimensions.

Dans la littérature d'autres approches sont rapportées, comme celle de Kools *et al.* [71,72] qui ont modélisé l'expansion du plasma en schématisant son évolution en trois étapes :

- un nuage de gaz est créé par la désorption d'une surface solide ou liquide.
- juste après la désorption la vitesse du nuage de gaz en son centre de masse va s'équilibrer en une distribution Maxwell-Boltzmann complète. L'expansion de la plume est unidimensionnelle (1D) et selon la normale à la cible.
- puis suit une expansion adiabatique tridimensionnelle (3D) du nuage de gaz.

Durant ces étapes la propagation est dépendante de la chaleur spécifique. Ils montrent qu'au bout d'un temps typique de 300 ns le plasma bascule d'une expansion 1D à 3D. Comme au début le nuage de gaz est en contact avec la surface, il se crée alors un important couplage entre la cible et le gaz. Ceci induit une grande anisotropie dans le gaz lors de l'expansion 1D. Ce n'est que pour un certain délai que l'influence de la cible diminue suffisamment pour que l'expansion du gaz se poursuive en 3D.

Dans la première phase 1D, le gaz est alors très dense [70-72], Kools a donné un exemple de pression pour l'ablation de cuivre, évaporant cinq monocouches de cuivre (soit 1.10^{16} atomes.cm^{-2}) à partir d'une surface à 5000 K pendant une durée de pulse laser de 20 ns. Dans ces conditions il estime que la densité de gaz est de 5.10^{18} atomes.cm^{-3}, représentant alors une pression de $3{,}5.10^{5}$ Pa. Le plasma a alors un spectre d'émission similaire à un continuum en raison de sa forte densité et de sa forte anisotropie. Dans ces conditions le plasma est très dense dans les premiers instants, présentant un fort gradient, il est donc fortement optiquement épais et s'approche du comportement d'un corps noir.

Sur les images de la Figure 5.6, représentant le plasma à différents stades de sa propagation, les profils longitudinaux entre 400 et 800 ns présentent deux pics. Ces deux pics sont liés à une séparation de plume. Le « pic 2 », correspond au front de plume, lequel est formé par stratification des espèces du plasma freinées par le gaz ambiant. Le « pic 1 », plus bas dans la plume, est interprété par Lafane et al. [74], ainsi que Abdelli-Messaci et al. [75] comme issu de l'interaction entre les espèces de la plume qui sont rétro-dispersées après collisions entre les molécules du gaz ambiant et les particules provenant de la cible.

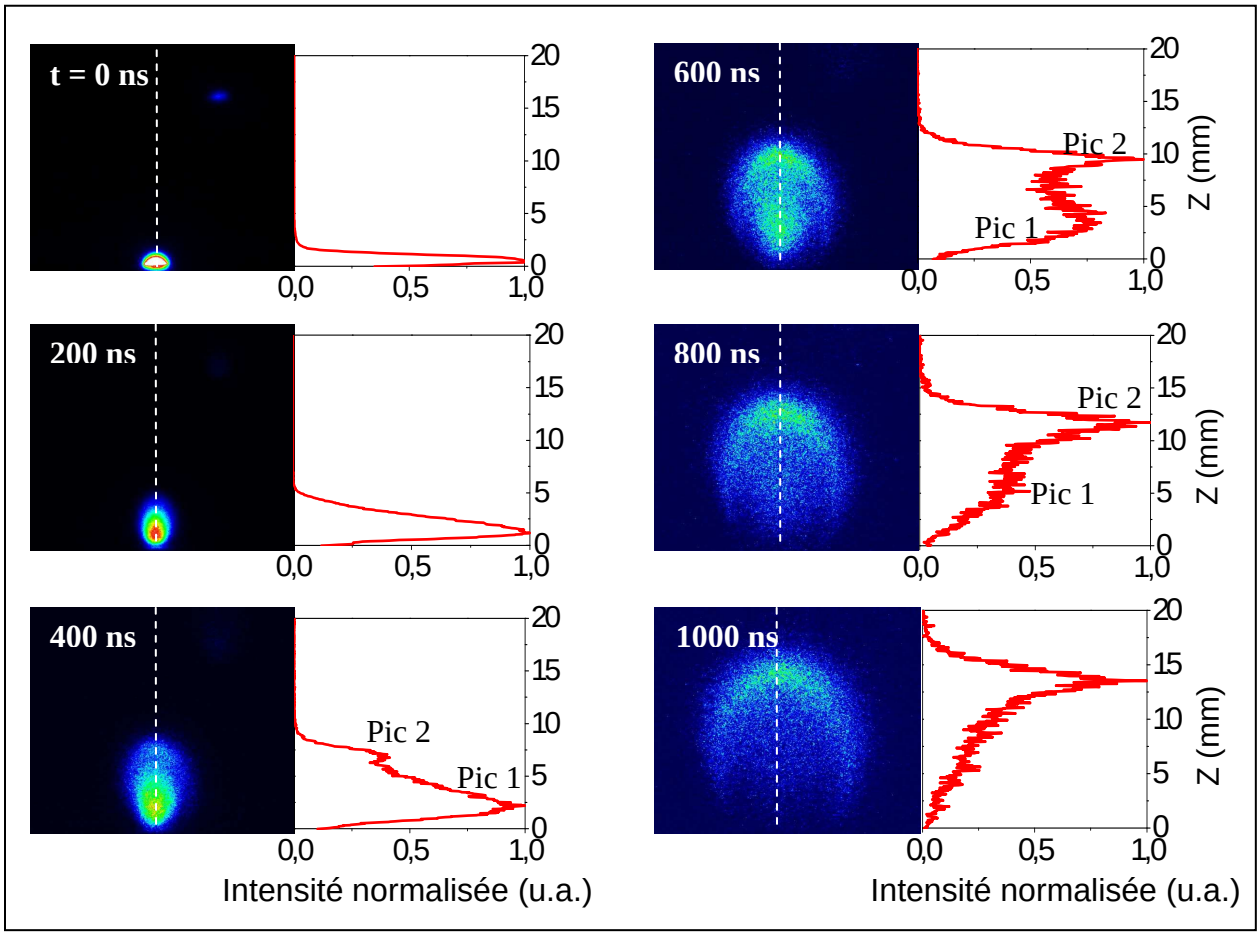

Figure 5.6 : Images de la plume plasma dans le visible à différents temps, pour une fluence de 2 J.cm^{-2} (S = 4,5 mm^2), sous P(O_2) = 10 Pa et Δt = 50 ns et profils longitudinaux d'intensité lumineuse associés.

5.1.1.2. Temps de vol et distance d'arrêt

Le temps de vol (ou Time Of Flight, soit TOF) est régulièrement utilisé pour déterminer la vitesse des espèces en analysant le temps qui leur est nécessaire pour atteindre une hauteur Z donnée. Les paramètres à prendre en compte sont la vitesse initiale V_i et la distance d'arrêt Z_0. Ils varient avec la pression, la fluence et la nature des espèces considérées. Nous avons étudié ces deux paramètres en utilisant trois techniques : l'imagerie, la spectroscopie optique d'émission avec ICCD, et avec photomultiplicateur (PM).

5.1.1.2.1. Temps de vol

Pour un Z donné le temps de vol nous donne la répartition des espèces au cours du temps, en observant l'intensité émise par ces espèces.

- TOF par imagerie

Le temps de vol déterminé par imagerie avec filtres est tiré des images prisent successivement toutes les 50 ns avec une durée d'acquisition de 50 ns. La Figure 5.7 donne le temps de vol du Ca I, Ca II, Ti I et Ti I-II, pour deux Z différents et dans des conditions de pression et de fluence variant entre 10 et 30 Pa, et entre 1,1 et 2 J.cm^{-2}, respectivement. La distribution est dépendante de l'espèce, elle est ici plus large pour les neutres que pour les ions comme Ca II qui décroissent plus rapidement. Ceci reflète un comportement classique de plume d'ablation [59,76] : les ions sont plutôt présents dans la tête de plume et les neutres vont particulièrement persister dans la queue de plume.

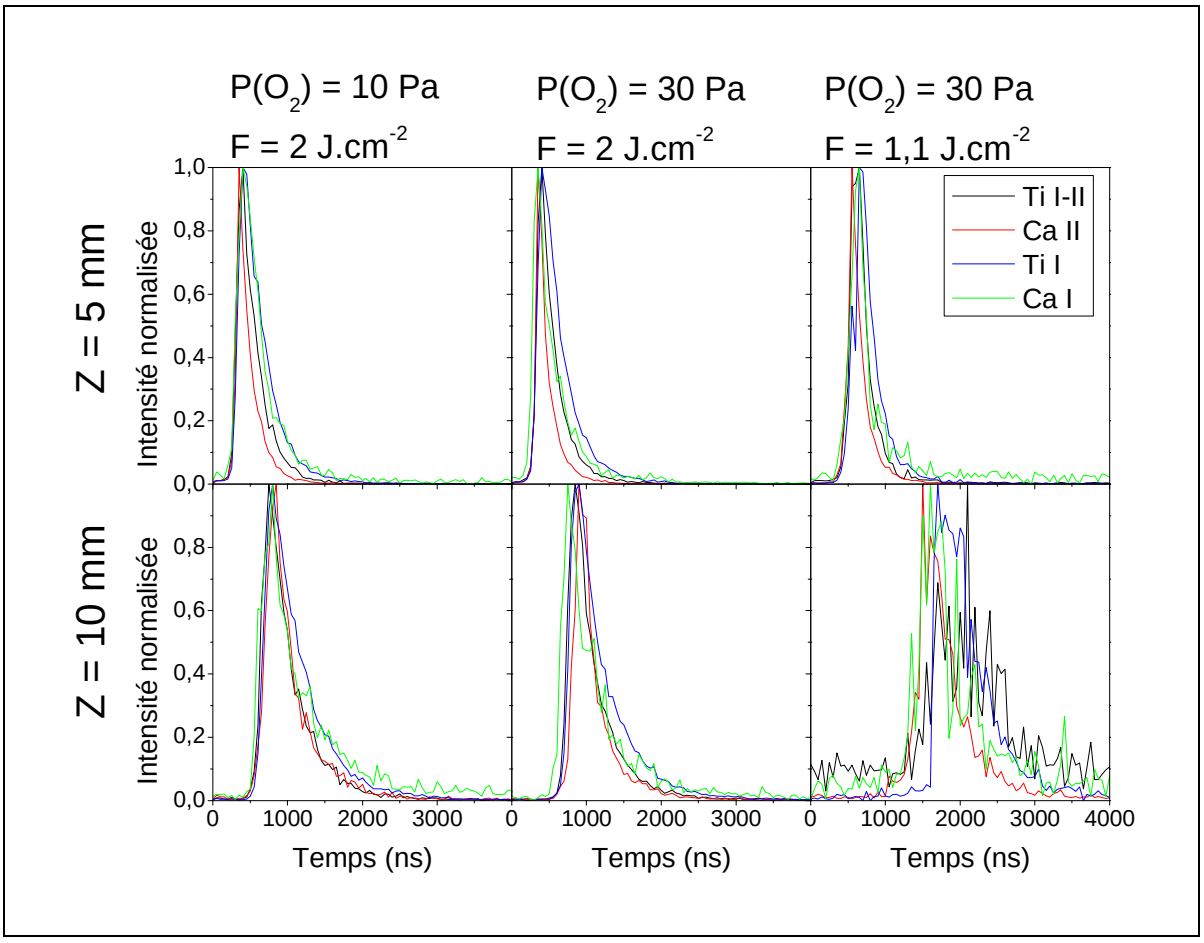

Figure 5.7 : TOF par imagerie pour Z = 5 mm et Z = 10 mm.

Remarque :

Les filtres interférentiels n'ont pas une sélectivité importante en raison de leur relativement grande fenêtre spectrale (≈ 5 nm). Dans le cas de zones spectrales très denses il est alors difficile de sélectionner une seule espèce. Les distributions de temps de vol déduits de l'imagerie peuvent ne pas refléter exactement le comportement de l'espèce souhaitée. Ceci est particulièrement vrai pour le Ti II, qui est ici observé avec des raies d'émission de Ti I

très proches. L'utilisation du PM permet une meilleure sélectivité des espèces et donc une meilleure visibilité de l'évolution des espèces dans la plume.

- TOF par PM

Pour l'étude du temps de vol avec le PM, le choix c'est porté sur les raies d'émission de Ti I, Ti II, Ca I, Ca II, Cu I et O I dont les caractéristiques des transitions sont données sur le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Caractéristiques des transitions des raies de Ti I, Ti II, Ca I, Ca II, Cu I et O I utilisées pour la TOF par PM.

Espèce	λ_0 (nm)	A_{ul} (x 10^6 s^{-1})	E_l (cm^{-1})	E_u (cm^{-1})	Config. Niveau bas	Config. Niveau haut	Terme Niveau bas	Terme Niveau haut	J_l	J_u	g_l	g_u
Ti I	399,864	40,8	386,874	25388,33	$3d^24s^2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P°)$	a ^3F	y $^3F°$	4	4	9	9
Ti II	376,132	99	4628,58	3 207,42	$3d^2(^3F)4s$	$3d2(^3F)4p$	a ^2F	z $^2F°$	5/2	5/2	6	6
Ca I	422,673	218	0	23652,30	$3p^64s^2$	$3p^64s4p$	^1S	$^1P°$	0	1	1	3
Ca II	393,366	147	0	25414,40	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P°$	1/2	3/2	2	4
Cu I	510,553	1,95	11202,56	30783,68	$4s^2$	4p	^2D	^2P	5/2	3/2	6	4
O I	777,539	36,9	73768,20	86625,76	$2s^22p^3(4S°)3s$	$2s^22p^3(4S°)3p$	$^5S°$	^5P	2	1	5	3

La distribution des espèces obtenue à partir du PM confirme celles issues de l'imagerie. Ce comportement se retrouve sur la Figure 5.8, représentant les profils de temps de vol de Ti I, Ti II, Ca I, Ca II, O I et Cu I à une hauteur de 6,67 mm au-dessus de la cible. Les ions Ca II et Ti II arrivent à cette hauteur avant les neutres Ca I et Ti I, respectivement. Sur cette figure, cette avance est de l'ordre de 90 ns. Globalement, les ions sont plus rapides et ont une décroissance plus rapide que les neutres [56-61]. On peut remarquer, ici, que le Ca II semble décroitre plus lentement que le Ti II, et le Ca I semble décroitre plus lentement que le Ti I. Comme les raies de calcium I et II utilisées retombent sur les niveaux fondamentaux (cf. Tableau 5.2), cette décroissance paraissant plus lente est probablement due à un effet d'absorption de la raie observée. En effet, cette absorption va jouer sur la distribution de la TOF en écrasant plus fortement le maximum, conduisant à une décroissance apparente plus lente.

A partir de la propagation du calcium, titane et cuivre, il se démarque en plus de ce qui a été vue en imagerie (l'arrivée des ions avant les espèces neutres), une légère différence en

fonction de la masse des espèces. On a ici une arrivée qui se fait dans l'ordre suivant : Ca II, Ti II, Ca I, Ti I, O I puis Cu I. Les ions arrivent avant les neutres, les éléments plus léger arrivent avant les éléments plus lourds ($m_{Cu} > m_{Ti} > m_{Ca}$). L'oxygène atomique présente un comportement particulier, probablement en raison du fait que l'on observe un mixte entre l'oxygène issu de la cible et celui du gaz ambiant.

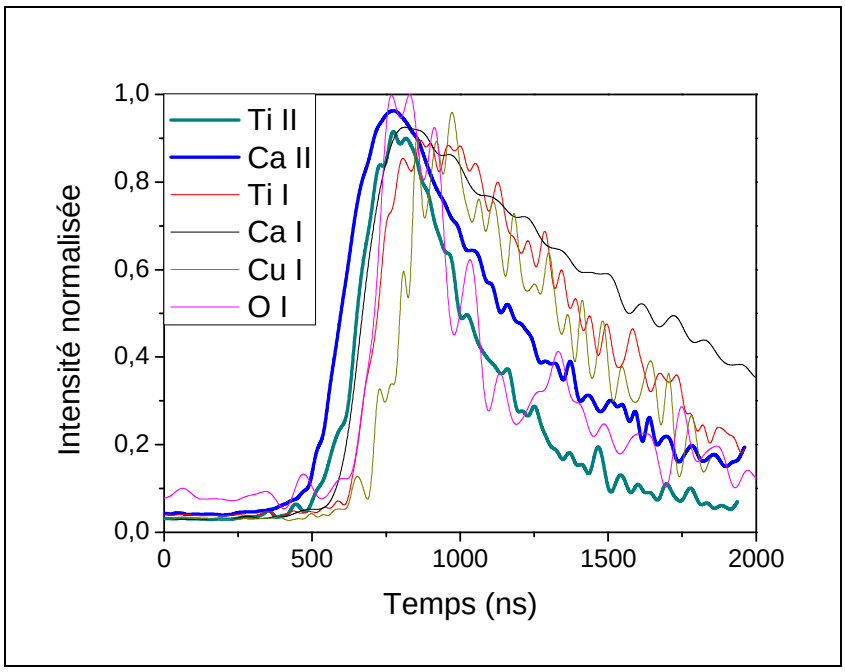

Figure 5.8 : TOF par PM à Z = 6,67 mm, sous P(O_2)= 30 Pa et F = 2,2 J.cm^{-2} (S = 1,8 mm^2).

La Figure 5.9 illustre les profils TOF des mêmes espèces et aux mêmes conditions que la figure précédente, mais à une distance de 14,67 mm de la cible. L'élément O I n'y est pas représenté, car son signal est trop faible et trop bruité pour être tracé. On remarque que quelque soit l'espèce et son degré d'ionisation, les profils sont identiques, excepté pour le Ca I, qui présente une décroissance plus lente. Comme précédemment, cette lente décroissance est probablement due au phénomène d'absorption, celui-ci étant plus marqué en raison d'une plus forte population des niveaux atomiques pour les Z élevés. On peut conclure que pour des distances suffisamment éloignées de la cible on a probablement un mélange qui tend à devenir homogène.

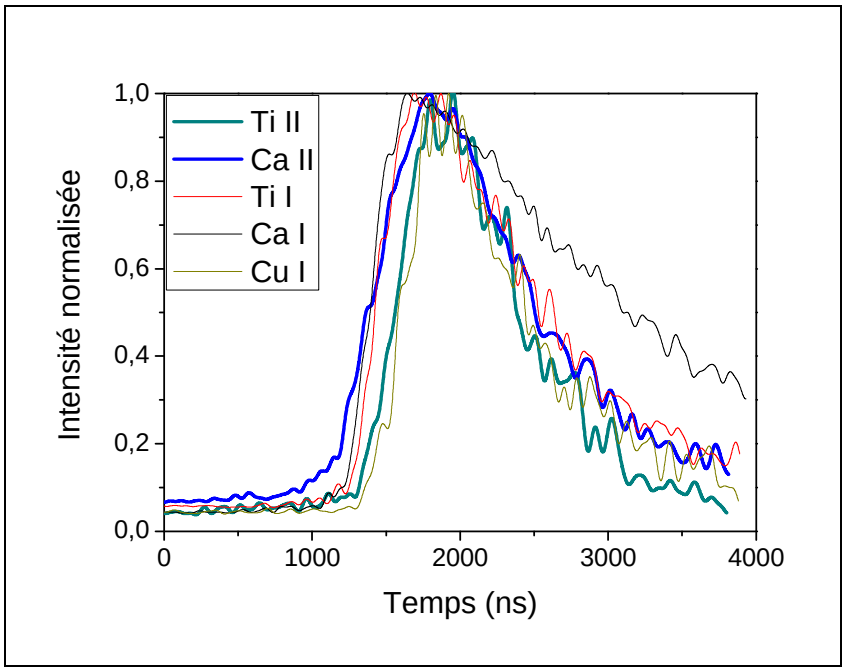

Figure 5.9 : TOF par PM à Z = 14,67 mm, sous P(O_2)= 30 Pa et F = 2,2 J.cm^{-2}.

Il est reporté dans la littérature que le temps de vol est fonction de la distribution d'énergie surfacique fournie lors de l'impact laser, ainsi que de la pression ambiante. Il a été montré que les profils TOF suivent une distribution de Maxwell-Boltzmann décalée (Shifted Maxwell-Boltzmann : SMB) [77,78], traduisant l'expansion de la plume plasma corrigée de son déplacement perpendiculaire à la cible :

$$I = Z^{n-3} t^{-n} \exp\left(-\beta^2 \frac{\left(Z - V_0 t\right)^2 + y^2}{t^2} \right) \tag{5.1}$$

pour une observation à une distance y de la normale à la cible et à une hauteur Z, et avec une vitesse de jet selon la normal V_0. $\beta^2 = \frac{m}{2kT_k}$, avec m la masse, T_k la température effective et k la constante de Boltzmann. L'exposant n dépend du type de mesure : il vaut 4 pour un capteur de densité (fluorescence induite par laser, spectroscopie d'émission, spectromètre de masse avec ioniseur, jauge à ion) [4,79-83], ou 5 pour un capteur de flux (bolomètre, spectromètre de masse pour la détection d'ion sans ioniseur) [71,84-86].

Dans le cas d'une observation sur l'axe de symétrie de la plume (y = 0) avec un PM (n = 4), l'expression (5.1) peut alors s'écrire :

$$I = Zt^{-4} \exp\left(-\beta^2 \frac{\left(Z - V_0 t\right)^2}{t^2} \right) \quad (5.2)$$

Cette relation a été appliquée à nos profils TOF de Ca II (cf. Figure 5.10). Pour de faibles Z tels que 3,3 mm et 6,67 mm, les profils ne correspondent pas à une unique distribution de Maxwell-Boltzmann. On a alors deux, voire trois composantes. Par exemple, à 3,33 mm le profil de TOF est constitué de trois distributions de Maxwell-Boltzmann (V_{0_SMB1} = 2,5.10^5 cm.s^{-1}, V_{0_SMB2} = V_{0_SMB3} = 1.10^5 cm.s^{-1} ; T_{k1} = 7.10^5 K, T_{k2} = 1,9.10^5 K, T_{k3} = 5.10^4 K). Pour Z = 6,67 mm le profil est constitué de deux composantes (V_{0_SMB1} = 5.10^5 cm.s^{-1}, V_{0_SMB2} = 2.10^5 cm.s^{-1} ; T_{k1} = 3.10^5 K, T_{k2} = 1.10^5 K). Au-delà de 7 mm, les profils TOF correspondent à une seule distribution de SMB, avec des vitesses allant de 4.10^5 à 3,7.10^5 cm.s^{-1} et des températures diminuant de 1,5.10^5 à 8.10^4 K, pour des hauteurs respectives de Z = 10 et 13 mm.

Plusieurs auteurs [80,85] ont donné une interprétation de la composition des profils TOF par plusieurs distributions SMB. Ils l'expliquent par la rétrodiffusion des espèces, qui vont ralentir les espèces arrivant tardivement (en comparaison au front de plume), ce qui a alors pour effet d'élargir la distribution de vitesse et donc le profil de temps de vol.

La distribution de Maxwell-Boltzmann donne un bon indice de la thermalisation des particules. Le non respect de cette distribution dans les Z bas pourrait nous « informer » de la non-homogénéité du plasma dans ses débuts.

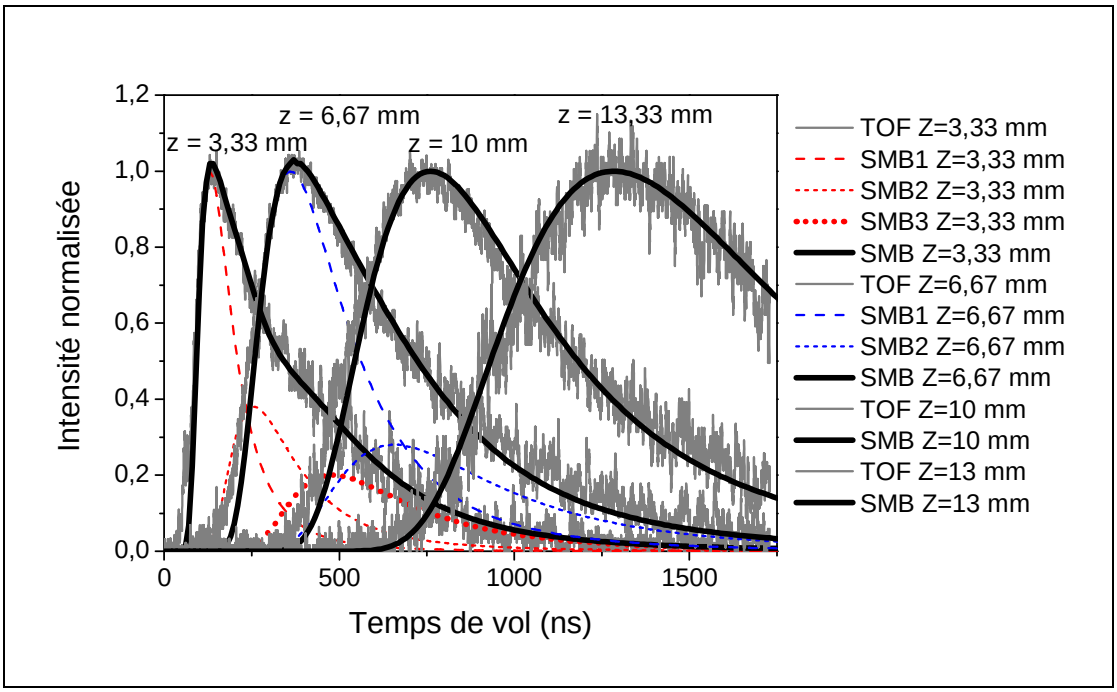

Figure 5.10 : TOF par PM et simulation par une distribution SMB pour différents profils de Ca II, sous $P(O_2)$ = 30 Pa et F = 2,2 J.cm^{-2} (S = 1,8 mm^2).

5.1.1.2.2. Vitesse et distance d'arrêt

La dynamique d'expansion a été largement discutée dans la littérature et on peut distinguer trois phases qui vont principalement dépendre du rapport de pression entre le plasma et le gaz ambiant [4,74,79,80,87-89] :

- une expansion libre, comme dans le vide ou à très faible pression ambiante en comparaison à la pression interne du plasma. On a une expression linéaire :

$$Z = V_i t \tag{5.3}$$

Avec V_i la vitesse initiale de propagation des espèces.

- Lorsque la pression interne du plasma diminue tout en restant largement prépondérante par rapport à celle du gaz ambiant, l'expansion est guidée par une onde de choc sphérique qui se propage dans le gaz ambiant. La relation rayon-temps de cette onde est donnée à partir du modèle de Zel'Dovich et Raiser [89]:

$$R = \xi \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}} \tag{5.4}$$

avec ξ_0 une constante, E_0 est l'énergie de formation de l'onde de choc et est proportionnelle à celle du pulse laser, et ρ_0 la densité du gaz ambiant. Geoghan *et al.* en donne une version simplifiée et applicable à la PLD, dans le cas d'une faible pression ambiante [79]:

$$R = at^n \tag{5.5}$$

Où l'exposant n est dépendant de la pression. En effet, Geohegan suggère que sa valeur soit plus élevée à plus faible pression afin d'améliorer l'accord dans les premiers temps de propagation. Il obtient un coefficient n = 0,54 pour une pression de 50 mTorr (7 Pa), et n = 0,45 à 300 mTorr (40 Pa), avec une fluence de 2,5 J.cm^{-2}.

- Lorsque la pression exercée par le gaz ambiant augmente significativement par rapport à celle du plasma, on a une expansion freinée par le gaz ambiant qui suit un modèle de propagation dit de force de viscosité (« drag force model »), d'expression [79,87]:

$$Z = Z_0\left(1-\exp\left(-\beta t\right)\right) \tag{5.6}$$

avec une vitesse initiale du front de plume V_i et une distance d'arrêt de la plume Z_0. β est un coefficient de ralentissement tel que $V_i = \beta Z_0$.

Les différents modèles sont illustrés sur la Figure 5.11 d'après [79]. On peut remarquer que le gaz ambiant va alors avoir pour effet de ralentir plus rapidement le plasma dans le cas d'un modèle de viscosité, en comparaison de la prédiction du modèle d'onde de choc.

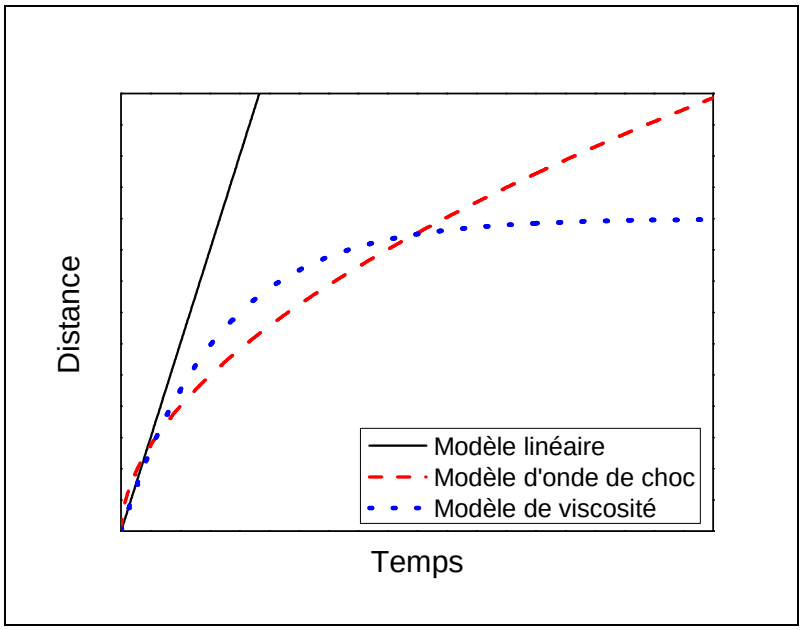

Figure 5.11 : Modèles de propagation du plasma au cours du temps d'après [79].

Au fur et à mesure de son expansion la pression interne de la plume va décroitre. Comme cela a été rapporté dans la littérature [87,90-93], le couple fluence – pression peut régir une propagation mixte onde de choc suivie de la force de viscosité, ou bien une propagation simplement régit par un seul type de modèle (onde de choc ou force de viscosité). Les résultats de Harilal et *al.* [87] montrent que pour une fluence donnée (Figure 5.12), il y a une pression limite permettant la propagation d'une onde de choc.

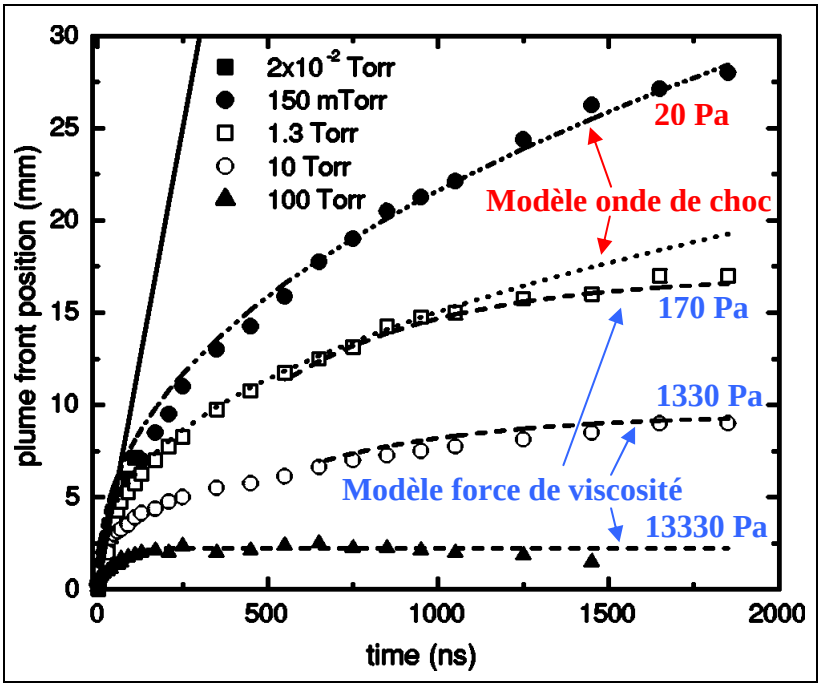

Figure 5.12 : Distance de vol à différentes pressions, pour une fluence de 24 J.cm^{-2} d'après Harilal [87].

Nous avons étudié la position du centre de masse au cours du temps par différentes techniques : imagerie, spectroscopie avec camera et spectroscopie avec PM.

- Distance de vol par imagerie

L'évolution de la hauteur du centre de masse en fonction du temps, représentée sur la Figure 5.13, a été prise à partir des images intégrées sur tout le domaine spectral visible. Le modèle de viscosité apparaît être bien adapté sur toute la durée des profils et pour l'ensemble des conditions expérimentales explorées. La fluence et donc la pression interne de la plume ne semblent pas suffisamment importantes pour atteindre le régime d'onde de choc. De ces profils nous voyons que pour une pression donnée, la fluence joue un rôle non négligeable sur la vitesse du plasma, et sur la distance d'arrêt. L'augmentation de pression a tendance à confiner la plume, par contre elle ne modifie pas la vitesse initiale.

Nous avons aussi reporté la hauteur du pic1 à différents temps (Cf. Paragraphe 5.1.1.1.2). Les points semblent s'aligner et correspondre à une vitesse plus lente que la composante pic 2, d'un facteur trois.

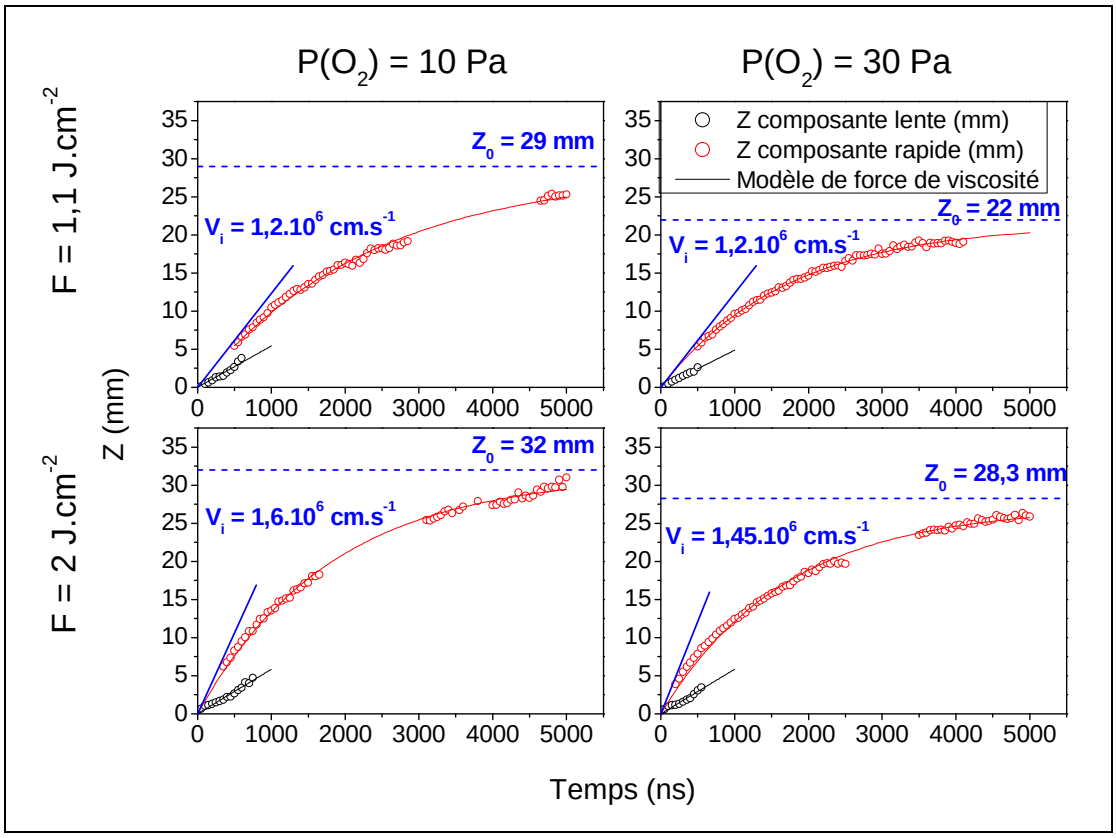

Figure 5.13 : Distance de vol par imagerie du centre de masse intégrée sur toutes les longueurs d'onde du visible. La partie sans mesure correspond à la lamelle de protection des moteurs de déplacement des cibles (voir Figure 3.2).

➢ Distance de vol par ICCD

La Figure 5.14 donne la distance de vol issue de la spectroscopie ICCD durant les premiers instants de propagation de la plume pour différentes espèces du plasma. L'expansion du plasma est à vitesse constante dans les premiers instants, comme cela est souvent illustré dans la littérature [59]. Cette vitesse représente la vitesse initiale V_i, laquelle correspond à la vitesse de propagation de la plume dans le vide. On peut remarquer que la vitesse initiale des différentes espèces est la même, quelque soit l'espèce, aussi bien dans le front de plume que dans le centre de masse du plasma.

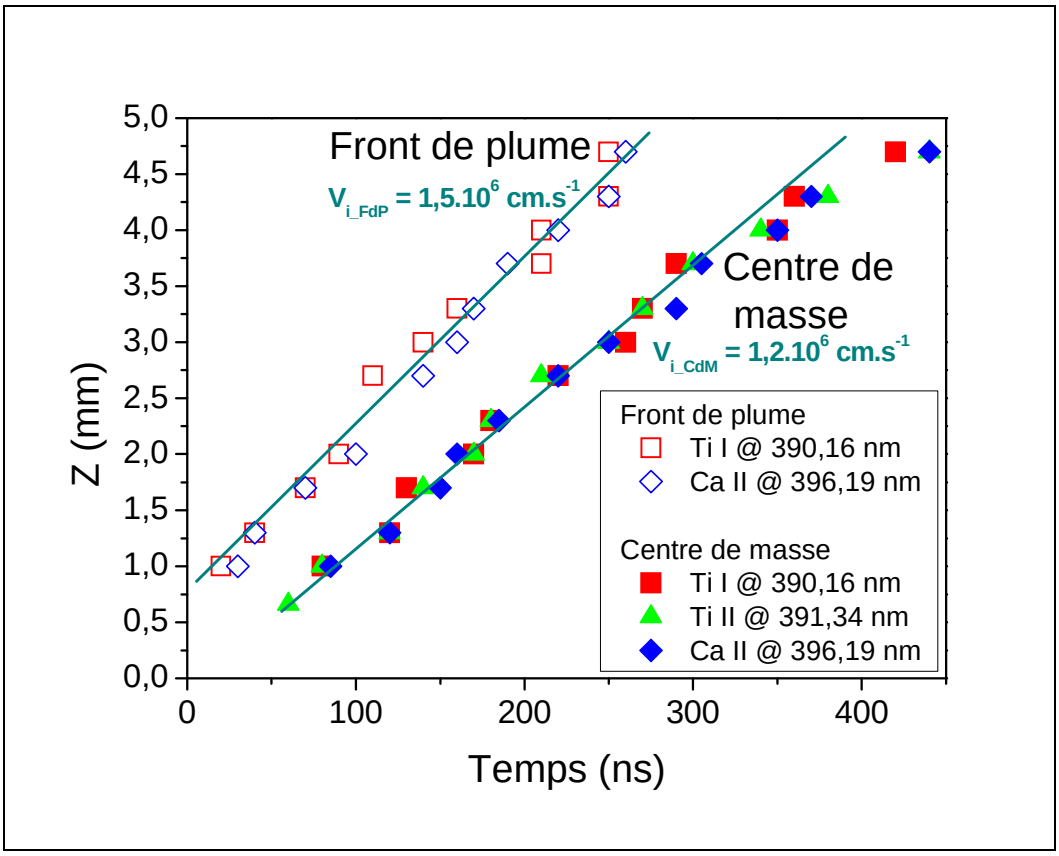

Figure 5.14 : Distance de vol par spectroscopie ICCD sur des temps courts pour une pression $P(O_2)$ = 30 Pa et une avec une fluence de 2,3 J.cm^{-2} (S = 3,3 mm^2).

➢ Distance de vol par PM

A partir des profils de TOF obtenus par spectroscopie PM, nous avons réalisé sur des temps longs, les distances de vol des différentes espèces du plasma. La Figure 5.15 regroupe ces résultats pour deux pressions d'oxygène 10 et 30 Pa. Il n'apparaît pas de différences notables entre l'évolution des espèces, même si on note une certaine dispersion des évolutions à la plus basse pression (Figure 5.15-(a)), sans que celle-ci puisse être attribuée à un quelconque effet de masse ou de charge. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les différents constituants du plasma ont des masses atomiques relativement voisines ce qui conduit à des propagations similaires. De plus, la fluence pourrait être insuffisante pour engendrer une différence notable de propagation entre les ions et les neutres. La pression permet donc d'homogénéiser le déplacement des espèces, ce qui se révèle être un point important pour former un dépôt homogène et congruent avec la cible [94]. Le modèle de viscosité est appliqué et suit bien l'ensemble de nos valeurs expérimentales pour toutes les espèces et pour la durée totale de l'expansion.

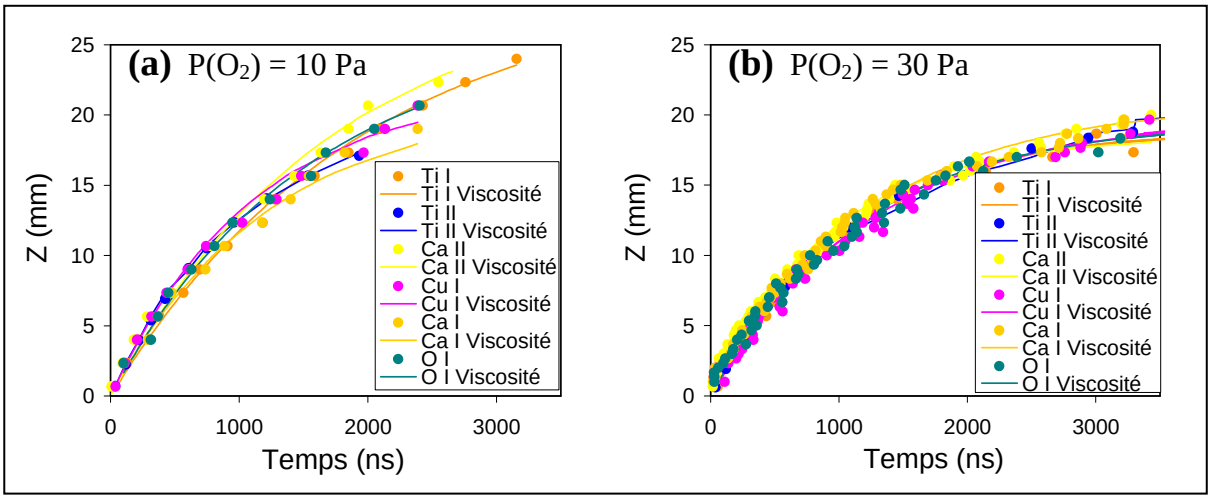

Figure 5.15 : Distance de vol par PM pour les espèces du plasma de CCTO, à $P(O_2)$ = 10 et 30 Pa avec une fluence F = 2,2 J.cm^{-2} (S = 1,8 mm^2). Le modèle de force de viscosité est représenté en traits continus.

➢ Récapitulatif des distances de vol

Le Tableau 5.3 récapitule les vitesses initiales et les distances d'arrêt des espèces du plasma en fonction de la fluence et de la pression.

Tableau 5.3 : Valeurs de vitesse initiale et de distance parcourue en fonction de la fluence et de la pression.

Technique utilisée	Espèce	Fluence ($J.cm^{-2}$)	Vitesse Initiale V_i (x 10^6 $cm.s^{-1}$)		Distance d'arrêt Z_0 (mm)	
			10 Pa	30 Pa	10 Pa	30 Pa
Imagerie	Ti I	1,1	-	1,05	-	-
	Ti I-II	1,1	-	1	-	-
	Ca I	1,1	-	1	-	-
	Ca II	1,1	-	1	-	-
	Cu I	1,1	-	-	-	-
	O I	1,1	-	1,15	-	-
	visible	1,1	1,2	1,2	29	22
	Ti I	2	1,5	1,3	29	25
	Ti I-II	2	1,55	1,4	30,5	26,5
	Ca I	2	1,5	1,5	31	27
	Ca II	2	1,55	1,35	28	23
	Cu I	2	-	-	-	-
	O I	2	-	-	-	-
	visible	2	1,6	1,45	32	28,3
PM	Ti I	2,2	1,5	1,8	29,5	19
	Ti II	2,2	2	1,7	-	20,5
	Ca I	2,2	1,7	1,7	25	21
	Ca II	2,2	1,7	1,7	29,5	21
	Cu I	2,2	1,8	1,6	25	20
	O I	2,2	1,7	1,7	26	20

Ces valeurs sont reportées sur la Figure 5.16, où on note que la pression influence la distance de vol et très faiblement la vitesse initiale. L'augmentation de la pression va contraindre la propagation du plasma et donc diminuer cette distance. La pression ne va pas jouer un rôle important sur la vitesse initiale, car dans les premiers instants le plasma à une propagation quasi linéaire et similaire à celle dans le vide. On observe une augmentation de V_i et de Z_0 (issu de l'imagerie) avec la fluence, par contre il n'en est pas de même avec les valeurs de distances d'arrêt obtenues avec le PM qui se trouvent à des valeurs bien inférieures à ce que l'on aurait pu s'attendre et ceci pour les deux pressions explorées. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le paramètre fluence ne permet pas de caractériser pleinement l'aspect énergétique de l'impact laser, comme cela est détaillé ci-après.

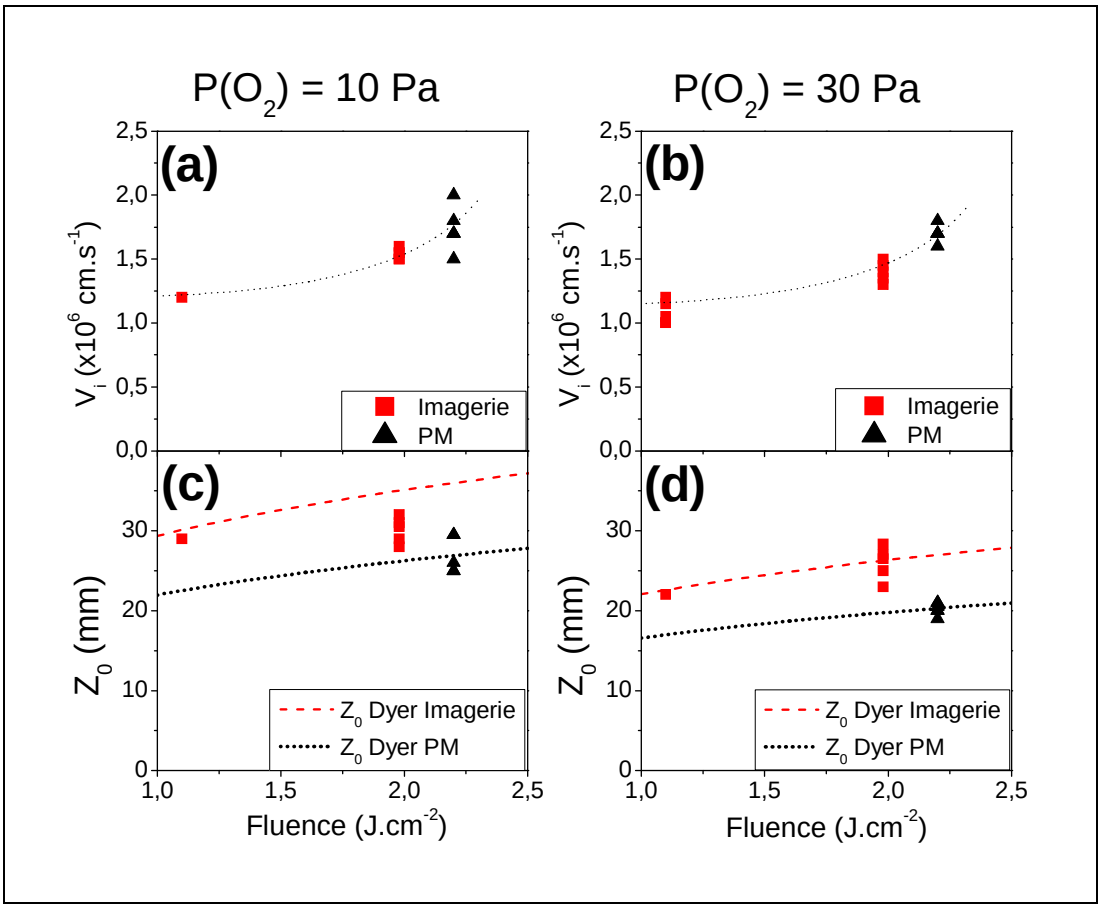

Figure 5.16 : (a) et (b) Vitesse initiale, (c) et (d) distance parcourue en fonction de la fluence (à surface constante $S_{Imagerie}$ = 4,5 mm² et S_{PM} = 1,8 mm²) pour P(O_2) = 10 Pa et 30 Pa.

Dyer et *al.* [95] ont donné une expression de la distance d'arrêt en fonction d'un certain nombre de paramètres dans le cas d'une expansion adiabatique :

$$Z_0 = A\left((\gamma-1)E\right)^{1/3\gamma} P_0^{-1/3\gamma} V_0^{(\gamma-1)/3\gamma} \tag{5.7}$$

Les paramètres sont l'énergie du laser E, le volume initial V_0 du plasma ($V_0 \approx V_i \times \Delta t \times S$, produit de la vitesse initiale, par la durée du pulse laser, et par la surface de l'impact) et la pression P_0 du gaz ambiant. L'exposant γ est le rapport des chaleurs spécifiques du gaz (compris entre 1,2 et 1,4), et A, le paramètre géométrique, qui est donné par la relation suivante :

$$A = \left(1+\frac{1}{\tan\theta}\right)\left(\frac{3\tan^2\theta}{\pi\tan\phi + 2\pi\tan\phi\tan\theta}\right) \tag{5.8}$$

avec ϕ et θ les angles caractéristiques de l'expansion du plasma, dans les deux directions orthogonales.

On considère que dans nos conditions l'expansion du plasma est identique dans toutes les directions. Le cône d'émission visible en imagerie, illustré sur la Figure 5.17, on ne note pas d'influence marquante de la pression et de la fluence sur l'ouverture qui a été prise constante $\theta = \phi = 21° \pm 2°$. Le paramètre géométrique de la relation (5.7), d'expression (5.8) a ici pour valeur $A = 0,75 \pm 0,01$.

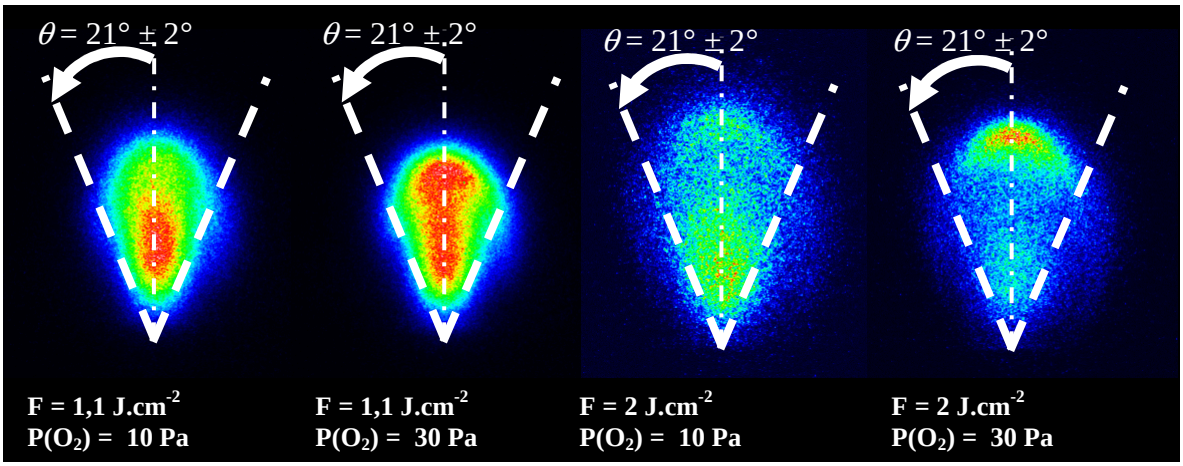

Figure 5.17 : Cône d'expansion dans le visible pour des pressions de 10 et 30 Pa, avec des fluences de 1,1 et 2 J.cm^{-2} (S = 4,5 mm^2), et estimation des angles d'expansion.

Il est important de préciser que dans l'expression de Dyer il n'apparaît pas directement la fluence mais la surface d'impact et l'énergie laser. Cette formule donne un poids plus important à un changement de l'énergie laser que de la surface. Nos données expérimentales sont regroupées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Surface d'impact et énergie laser donnant la fluence utilisée pour la distance d'arrêt avec l'imagerie et avec le PM.

	Imagerie		PM
Fluence (J.cm^{-2})	1,1	2,0	2,2
Surface (mm^2)	4,5	4,5	1,8
Energie laser (mJ)	50	89	40

Nous disposons donc de deux fluences à surface fixe pour l'imagerie et d'une fluence plus élevée pour le PM mais à surface beaucoup plus faible. Nous avons reporté sur les Figure 5.16-(c) et (d) les courbes de valeurs Z_0 calculées données par l'expression de Dyer pour nos

conditions expérimentales. Nous observons un bon accord avec l'ensemble de nos valeurs expérimentales pour les trois fluences et les deux surfaces. Ces résultats confirment bien que si la surface ablatée est réduite, il se peut que le plasma se propage moins loin, même à fluence plus élevée. On peut supposer que pour une même fluence, lorsque la surface d'impact est plus faible, la quantité de matière ablatée est plus faible, ce qui crée alors un plasma de plus faible pression interne lequel pénètre moins efficacement le gaz ambiant que dans le cas d'une surface ablaté plus grande.

En conclusion, à condition expérimentale égale, les particules ont toutes une distance d'arrêt et une vitesse initiale semblable. Il a été montré ici, la forte influence de la surface d'impact sur cette distance. On en déduit qu'à fluence équivalente, les faibles surfaces d'impact vont donner une distance d'arrêt plus faible, et ce, en accord avec la relation de Dyer. Cette relation est d'ailleurs utilisée pour connaître la distance idéale de dépôt. D'après Kwok *et al.* [96], pour une fluence donnée, la présence des ions, et plus précisément d'ions rapides va être guidés par une loi d'échelle définie par le produit entre la pression P et la distance de dépôt D. Cette loi donne un produit $PD^{\gamma'} = \text{constante}$, avec γ' un exposant positif. Cette loi est souvent associée à la distance d'arrêt du plasma Z_0 donné par Dyer [95] (cf . équation (5.7)). Gonzalo [94] reprend cette relation et la compare à la distance d'arrêt comme étant la distance optimum ($D = Z_0$) pour obtenir une bonne stœchiométrie de leur dépôt de $BaTiO_3$. Leurs résultats montrent une nette dépendance de la distance cible / substrat sur la stœchiométrie du dépôt.

5.1.2. Estimation de l'ETL

La caractérisation du plasma par spectroscopie optique d'émission donne accès aux paramètres intrinsèques du plasma. Les plasmas d'ablation laser sont en général à l'équilibre thermodynamique sur une grande partie de leur durée de vie. Il est tout même préférable de vérifier si cette condition est bien respectée dans nos conditions expérimentales, afin de pouvoir appliquer le modèle LTESpec (cf. Chapitre 4).

Le tracé de Boltzmann est une bonne estimation de l'ETL. Quand l'équilibre est établi pour une température T_e sur les niveaux supérieurs E_u des transitions considérées, les points sont alignés sur une droite dont l'équation est donnée par :

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{ul}\lambda_{ul}}{A_{ul}g_u}\right) = \ln\left(K\left(T_e\right)\right) - \frac{E_u}{kT_e} \tag{5.9}$$

où $K(T_e)$ est un coefficient faisant intervenir la fonction de partition et la densité totales des atomes émetteurs. ε_{ul} est l'émissivité de la transition de longueur d'onde λ_{ul}, de probabilité de transition A_{ul} et de poids statistique du niveau haut g_u. k est la constante de Boltzmann.

Les raies utilisées pour le graphique de Boltzmann doivent être choisies de telle sorte :

- qu'elles ne subissent pas d'absorption,
- qu'elles soient isolées pour qu'il n'y ait pas de recouvrement
- que la gamme d'énergie des niveaux hauts soit suffisamment étendue, ce qui implique quasi obligatoirement une calibration relative en intensité.
- que le nombre de transitions soit suffisant

Notre choix c'est alors porté sur le Ti I et le Ti II. Le graphique de Boltzmann issu des raies de titane est tracé sur la Figure 5.18. Les points sont relativement bien alignés, on en déduit une température moyenne de $11900\ \mathrm{K} \pm 1000\ \mathrm{K}$.

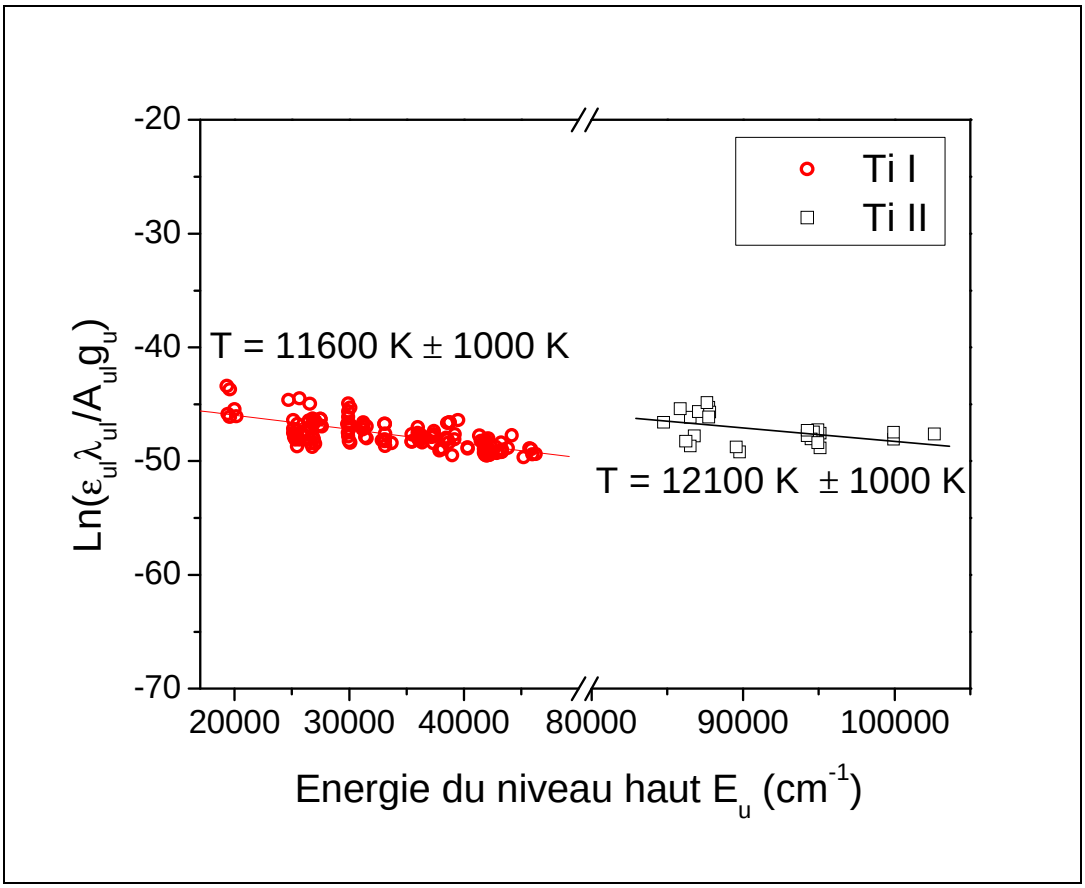

Figure 5.18 : Tracé de Boltzmann pour un plasma sous P(O_2) = 30 Pa, avec une fluence F = 2,4 J.cm^{-2} (S = 3,3 mm^2) à une hauteur Z = 1,8 mm, sur les ions Ti I et II, à un délai t = 300 ns et Δt = 100 ns.

Dans les conditions de la Figure 5.18, les différents critères d'ETL sur la densité électronique sont déterminés à partir des équations 2.12 à 2.14, du chapitre 2, pour une température de 11600 K et sont regroupés dans le Tableau 5.5. Ainsi on voit que les critères de Griem [24] et de McWhirter [25] sont plus restrictifs que celui de Drawin [26], donnant une densité électronique limite plus faible d'un ordre de grandeur.

Tableau 5.5 : Densité électronique limite d'ETL selon différents critères, pour une température de 11600 K déterminée pour le Ti I.

Critère	N_e (cm^{-3})
Critère Griem (ETL complet) [24]	$1{,}5.10^{15}$
Critère McWhirter [25]	$2{,}6.10^{15}$
Critère Drawin [26]	$1{,}4.10^{14}$

Sur la Figure 5.19 est représentée l'évolution limite d'ETL en fonction de la température pour les trois critères. Et comme on le verra dans le paragraphe suivant, nos

résultats expérimentaux confirment que l'on est toujours dans la condition d'ETL, selon le critère de Drawin.

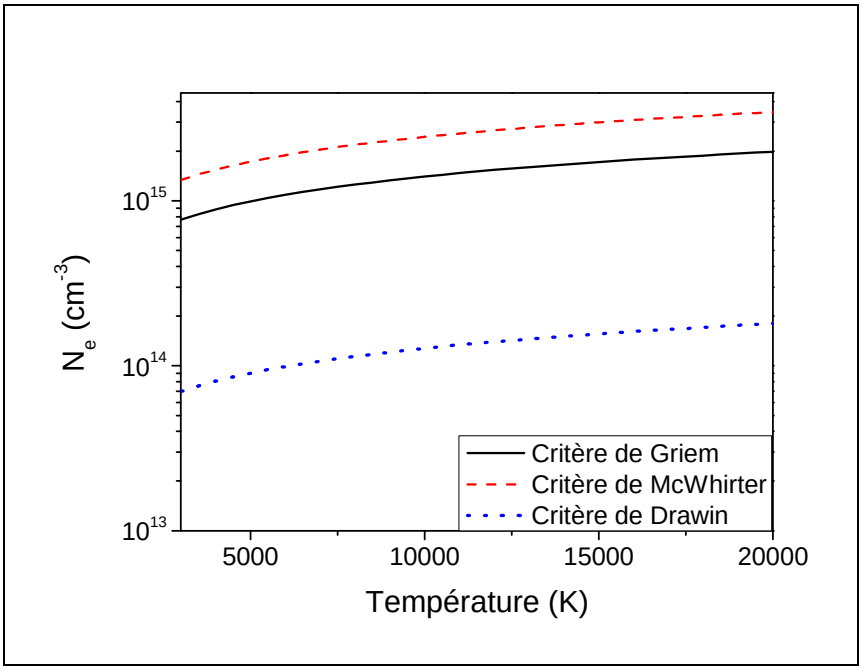

Figure 5.19 : Densité donnée par différents critères en fonction de la température pour le Ti I.

La température estimée par le graphique de Boltzmann présente l'avantage d'être rapide et simple. Par contre cette estimation comporte des limites, car il est difficile d'appliquer cette technique à des plasmas très denses où les raies sont absorbées [97-100]. De plus dans les plasmas composés de plusieurs espèces, comme les nôtres, les spectres d'émission sont très chargés et il n'est pas rare que certaines raies se chevauchent ou se recouvrent, surestimant ainsi l'intensité mesurée. Certaines études permettent une estimation, voir correction, de cette absorption de raie en effectuant une calibration préalable [101] ou en simulant une raie émise par évaluation de : la température, la densité électronique, les mi-largeurs Gaussienne et Lorentzienne, et l'épaisseur optique du plasma [102].

L'estimation de la température par Boltzmann, se révèle utile, car elle va nous servir de point d'entrée pour le code LTESpec. La simulation donne le spectre souhaité avec des conditions définies de plasma. Il permet également de vérifier la condition d'équilibre. La simulation sur un spectre assez large permet alors de vérifier simultanément l'équilibre sur un large échantillon d'espèce et de caractériser le plasma sans être gêné par le chevauchement de raies ou les phénomènes d'absorption de raie, qui sont pris en compte dans le code.

5.1.3. Résultats spectroscopiques

La caractérisation du plasma a été faite à partir de la comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres obtenus à partir du code LTESpec décrit précédemment dans le chapitre 4.

5.1.3.1. Choix des gammes spectrales

Les plasmas analysés dans cette étude comportent quatre espèces atomiques Ca, Cu, Ti, O. La Figure 5.20 représente l'enregistrement d'un spectre global du CCTO, il se compose essentiellement d'un grand nombre d'émissions du Ti I et Ti II et de trois raies très intenses du Ca I et Ca II. Les raies d'émission du Cu et de O ont un rayonnement insuffisant pour être exploité par spectroscopie optique d'émission. De plus les raies du cuivre sont également trop proches des raies de titane. Nous observons une très faible fluorescence de la molécule TiO, insuffisante pour pourvoir être utilisée. Les espèces ionisées observées se limitent aux ions une fois chargé. Sur l'ensemble du spectre accessible expérimentalement, il est nécessaire de faire un choix judicieux des gammes spectrales étudiées. Celles-ci doivent comporter un maximum d'espèces dans leur état neutre et ionisé, afin d'avoir une simulation la plus représentative du milieu à toutes conditions de température et densité électronique. Les gammes spectrales d'étude du CCTO ont principalement été 393-399 nm et 426-432 nm, comme illustré dans les encadrés de la Figure 5.20. Ces zones présentent l'avantage d'être suffisamment proches pour correspondre à une plage où la réponse de la chaîne d'acquisition est relativement constante. Elles présentent également un bon échantillon dont les données spectroscopiques sont regroupées dans le Tableau 5.6 ; pour la gamme 393-399 nm : Ti I, Ti II, Ca II (présence de raies inversées), pour la gamme 426-432 nm : Ti I, Ti II, Ca I. Les valeurs d'élargissement et de décalage Stark sont tirées de la moyenne des valeurs prises dans la littérature [103-105] qui sont reportées dans le Tableau 5.7.

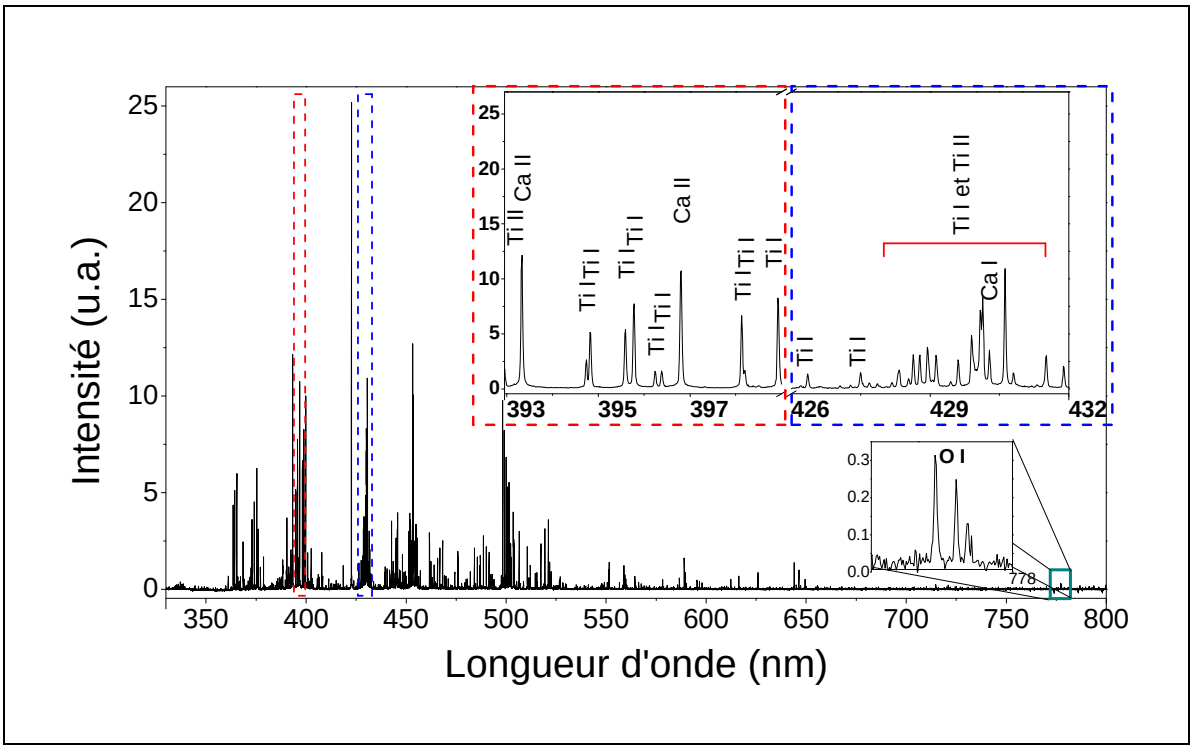

Figure 5.20 : Spectre global typique de CCTO réalisé avec le réseau 1200 traits.mm^{-1} avec P(O_2) = 20 Pa, F = 1,2 J.cm^{-2} (S = 3,5 mm^2), et pour Z = 8,3 mm.

Tableau 5.6 : Caractéristiques des transitions [50,51] des deux gammes spectrales choisies pour le CCTO.

	λ_0	A_{ul}	E_l	E_u	Config.	Config.	Terme	Terme	J_l	J_u	g_l	g_u	Largeur Stark à $N_e = 10^{18}$ cm^{-3}	Déplacement Stark à $N_e = 10^{18}$ cm^{-3}
	(nm)	($x10^6 s^{-1}$)	(cm^{-1})	(cm^{-1})	Niveau bas	Niveau haut	Niveau bas	Niveau haut					(pm)	(pm)
Ti I	392,142	2,15	0	25493,72	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	z $^3P^0$	2	2	5	5	-	-
Ti I	392,453	7,15	170,13	25643,69	$3d^24s^2$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^3D^0$	3	3	7	7	-	-
Ti I	392,988	7,52	0	25438,89	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^3D^0$	2	2	5	5	-	-
Ca II	393,366	147	0	25414,4	$3d^24s^2$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^5D^0$	1/2	3/2	2	4	155	-28,8
Ti I	393,424	0,45	386,87	25797,6	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P^0$	4	3	9	7	-	-
Ti I	394,778	9,6	170,13	25493,72	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	z $^3P^0$	3	2	7	5	-	-
Ti I	394,867	48,5	0	25317,813	$3d^24s^2$	$3d^3(4F)4p$	a ^3F	y $^3D^0$	2	1	5	3	-	-
Ti I	395,634	30	170,13	25438,89	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^3D^0$	3	2	7	5	-	-
Ti I	395,821	40,5	386,87	25643,69	$3d^24s^2$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^3D^0$	4	3	9	7	-	-
Ti I	396,285	4,13	0	25227,22	$3d^24s^2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P^0)$	a ^3F	y $^3F^0$	2	3	5	7	-	-
Ti I	396,427	3,09	170,13	25388,33	$3d^24s^2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P^0)$	a ^3F	y $^3F^0$	3	4	7	9	-	-
Ca II	396,847	140	0	25191,51	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P^0$	1/2	1/2	2	2	185	-27,6
Ti I	426,622	31	18525,07	41958,51	$3d^2(^3F)4s4p(^3P^0)$	$3d^24s(^4F)4d$	z $^5D^0$	e ^5D	2	2	5	5	-	-
Cu I	427,511	34,5	39018,65	62403,32	s4p'	s5s'	4P	4D	5/2	7/2	6	8	-	-
Ti I	428,138	3,18	6556,83	29907,27	$3d^3(^4F)4s$	$3d^3(^4F)4p$	a ^5F	x $^5D^0$	1	2	3	5	-	-
Ca I	428,301	43,4	15210,06	38551,56	$3p^64s4p$	$3p^64p^2$	$^3P^0$	^3P	1	2	3	5	-	-
Ti I	428,499	32	14028,47	37359,13	$3d^3(^4P)4s$	$3d^3(^4P)4p$	a ^5P	y $^5S^0$	2	2	5	5	-	-
Ti I	428,74	14,6	6742,76	30060,33	$3d^3(^4F)4s$	$3d^3(^4F)4p$	a ^5F	x $^5D^0$	4	4	9	9	-	-
Ti II	428,787	0,58	8710,44	32025,47	$3d^2(^1D)4s$	$3d^2(^3F)4p$	a ^2D	z $^2D^0$	3/2	5/2	4	6	-	-
Ti I	428,907	30	6598,75	29907,27	$3d^3(^4F)4s$	$3d^3(^4F)4p$	a ^5F	x $^5D^0$	2	2	5	5	-	-
Ca I	428,936	60	15157,9	38464,81	$3p^64s4p$	$3p^64p^2$	$^3P°$	^3P	0	1	1	3	-	-
Ti II	429,023	4,6	9395,71	32697,99	$3d^3$	$3d^2(^3F)4p$	a ^4P	z $^4D^0$	3/2	5/2	4	6	-	-
Ti I	429,094	45	6556,828	29855,25	$3d^3(^4F)4s$	$3d^3(^4F)4p$	a ^5F	x $^5D^0$	1	1	3	3	-	-
Ti II	429,412	4,7	8744,25	32025,47	$3d^2(^1D)4s$	$3d^2(^3F)4p$	a ^2D	z $^2D^0$	5/2	5/2	6	6	-	-
Ti I	429,576	130	6556,83	29829,09	$3d^3(^4F)4s$	$3d^3(^4F)4p$	a ^5F	x $^5D^0$	1	0	3	1	-	-
Ca I	429,899	46,6	15210,06	38464,81	$3p^64s4p$	$3p^64p^2$	$^3P^0$	^3P	1	1	3	3	-	-

Tableau 5.7 : Valeurs des élargissements et déplacements Stark du Ca II tirées de la littérature.

Espèce	N_e ($\times 10^{16}$ cm^{-3})	T (K)	Elargissement Stark (pm)	Déplacement Stark (pm)	Référence
Ca II à 393,37 nm	17,6	43000	28,6	-14	Konjevic *et al.* [105]
	6,4	11600	7,9	-1,55	Dimitrijevic *et al.* [103]
	8,0	12240	9,14	-	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,8	13000	23,5	-4,8	Dimitrijevic *et al.* [103]
	13,2	13350	18	-	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	16000	16	-1	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	19000	17,2	-	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	25100	22	-6	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	28000	25	-4	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	29200	18	-4	Dimitrijevic *et al.* [103]
	23,5	30000	24	-	Dimitrijevic *et al.* [103]
Ca II à 396,85 nm	10,0	7450	21	-	Baur *et al.* [104]
	8,0	12240	8,46	-	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,8	13000	23,5	-4,8	Dimitrijevic *et al.* [103]
	13,2	13350	16,1	-	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	16000	16	-1	Dimitrijevic *et al.* [103]
	100	17500	1030	-	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	18560	18,8	-	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	25100	20	-6	Dimitrijevic *et al.* [103]
	10,0	28000	25	-4	Dimitrijevic *et al.* [103]

5.1.3.2. Etude en fonction du temps

Les évolutions temporelles de la température et de la densité électronique sont souvent étudiées. Leur évolution, à une hauteur Z fixée, permet de se rendre compte des variations de conditions au sein du plasma, des premières espèces en tête de front de plume, jusqu'aux espèces plus lentes composant la queue de plume. La Figure 5.21 présente un exemple de simulations (Z = 2 mm) à différents temps et pour les deux gammes spectrales retenues, les ajustements ont été fait en accord avec ce qui est présenté dans le Chapitre 4. Les valeurs d'épaisseurs totales prises en compte sont issues de l'imagerie, comme celle vues sur la Figure 5.5. Dans le cas d'une décomposition du plasma en deux zones, l'épaisseur du cœur compte pour la moitié et l'épaisseur de la périphérie pour le quart de l'épaisseur totale.

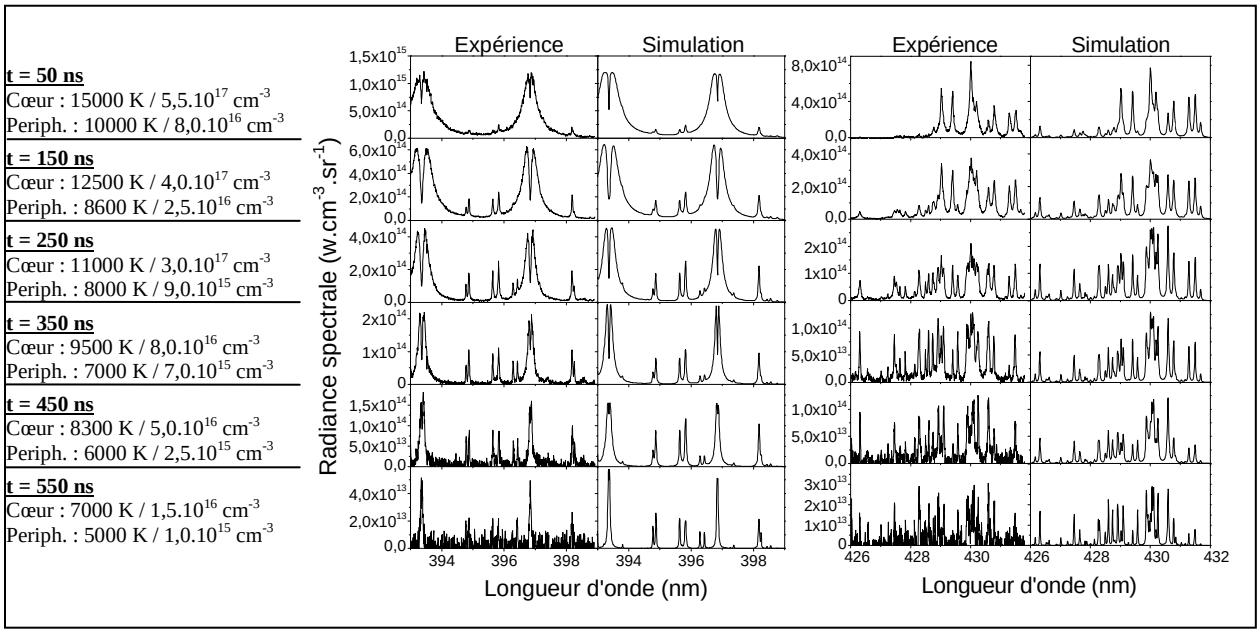

Figure 5.21 : Simulation des spectres pour deux gammes spectrales, sous $P(O_2)$ = 30 Pa, F = 2,4 J.cm^{-2} (S = 3,3 mm^2), à une hauteur Z = 2 mm. Réseau 2400 traits/mm et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm.

Les ajustements ont été répétés à différents Z, les évolutions temporelles de la température et de la densité électronique sont présentées sur la Figure 5.22. Pour les faibles hauteurs (Z < 3,33 mm) le plasma est traité en deux zones distinctes : le cœur et la périphérie. Il apparaît donc un délai et une hauteur pour lesquels le plasma s'homogénéise. Le plasma est bien simulé par une seule zone à des temps supérieurs à 250 – 300 ns et des hauteurs supérieures à 3,33 mm. Cette dernière valeur est assez proche de celle déterminée précédemment pour le changement d'évolution 1D-3D, qui était de 3,2 mm pour des conditions expérimentales proches. Elle illustre bien l'écart de température assez fort du cœur à la périphérie de la plume et le temps nécessaire à l'homogénéisation du plasma.

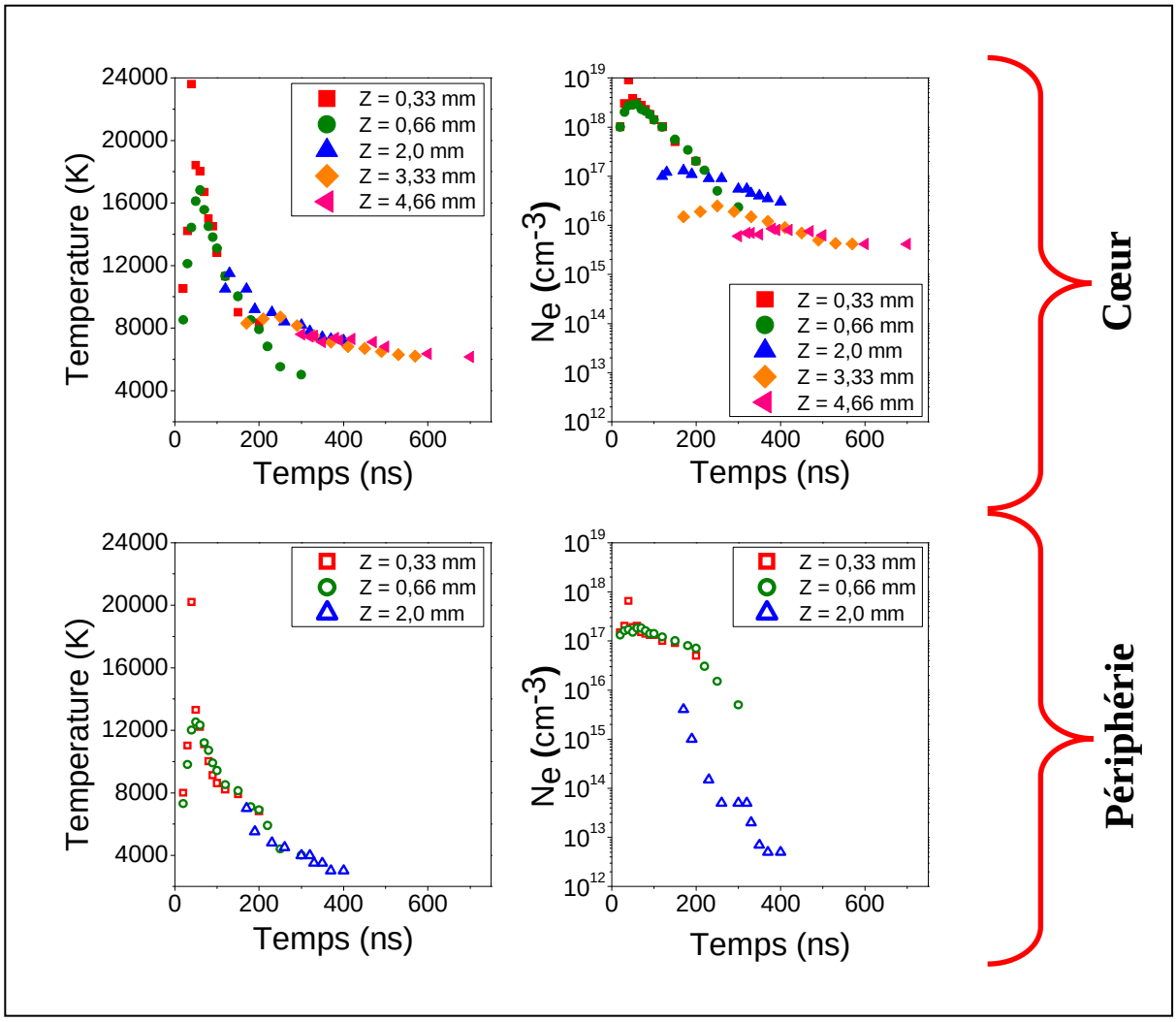

Figure 5.22 : Evolutions temporelles de la température et de la densité électronique. P(O_2) = 30 Pa et F = 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,3 mm^2) pour différentes hauteurs Z, réseau 2400 traits/mm et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm.

Lors des 30 premières nanosecondes, la température et la densité électronique augmentent rapidement jusqu'à un maximum de 24 000 K et quasiment 1.10^{19} cm^{-3}. Cette augmentation est imputée au chauffage du plasma par le laser durant toute la durée de l'impulsion. L'interaction plasma-laser est une source d'énergie non négligeable dans les mécanismes d'expansion du plasma, par un apport énergétique plus grand que la simple évaporation de la cible. Ceci conduit alors au chauffage du plasma par absorption de l'énergie du laser [106].

Sur cette même figure la décroissance de densité et de température en fonction du temps, à toutes hauteurs, montre une dépendance exponentielle en accord avec les observations relevées de la littérature [52]. Cette décroissance exponentielle est attribuée à la phase de recombinaison du plasma après l'impulsion laser. L'expansion quasi-adiabatique unidirectionnelle (1D), traitée ici en deux zones, fait dans un premier temps chuter rapidement

la densité et la température, par la suite la diminution des collisions implique une variation plus lente de la température et de la densité [52,59]. Elle peut alors être associée à une expansion isotrope (expansion 3D) d'un plasma uniforme (une zone).

5.1.3.3. Etude longitudinale

Pour une question de gain de temps d'analyse, nous n'avons retenu que la gamme spectrale contenant des raies inversées : 393 – 399 nm. La Figure 5.23 représente dans sa partie gauche les spectres issus du faisceau de fibres optiques placé en position verticale. On constate une présence plus marquée des raies ioniques du Ca II pour les Z élevés par comparaison avec les raies atomiques du titane, ceci illustre bien une prédominance ionique dans le front de plume.

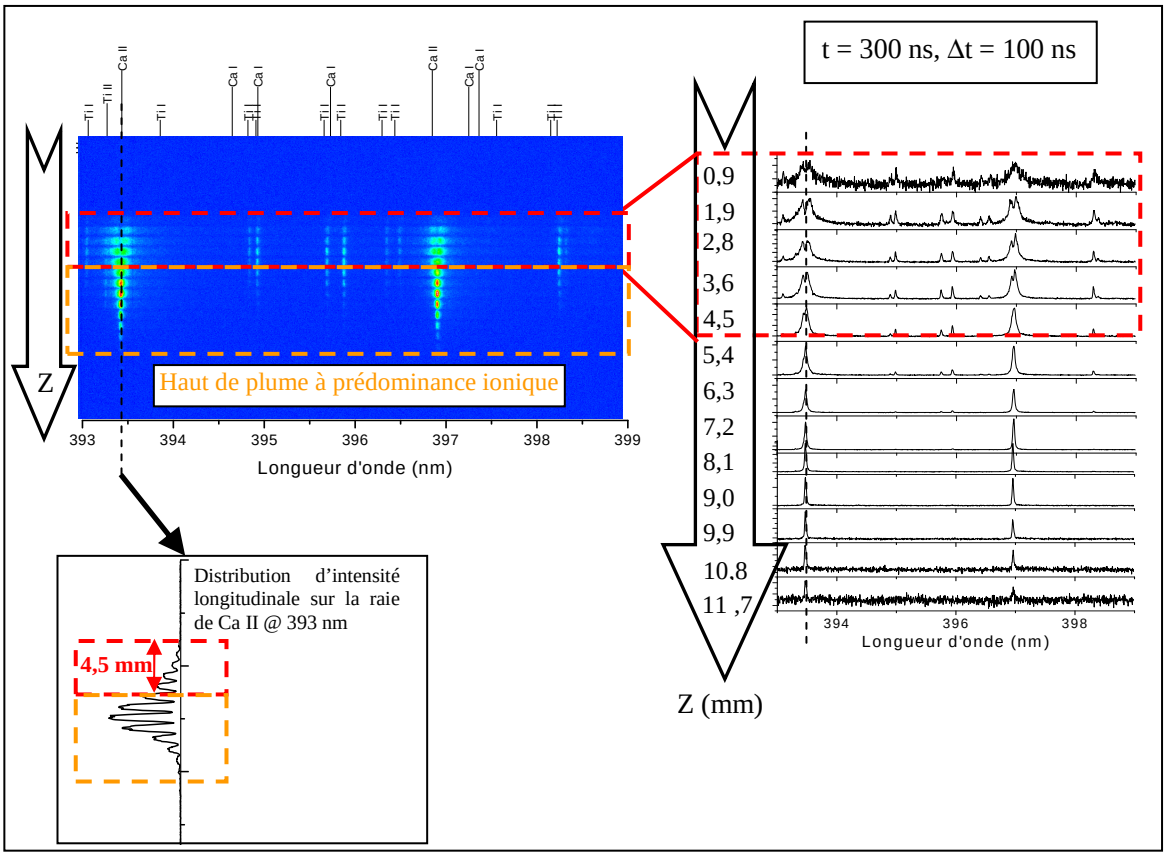

Figure 5.23 : Spectres de CCTO entre 393 et 399 nm, à un temps de t = 300 ns, en fonction de Z, sous une pression $P(O_2)$ = 10 Pa, F = 1,5 J.cm^{-2} (S = 2,85 mm^2). Réseau 2400 traits/mm et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm.

En observant le creusement des raies de Ca II des spectres (partie droite de la figure), le plasma reste inhomogène jusqu'à une hauteur de l'ordre de 4,5 mm. La simulation des spectres est dans ce cas réalisée avec deux zones, puis traité en une zone pour les hauteurs supérieures. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.24, sur laquelle figure également les

résultats pour les temps t = 500 ns et 800 ns, lesquels correspondent à des spectres où les raies du Ca II ne présentent pas d'inversion et sont donc traités avec une seule zone pour toutes les hauteurs. Pour un temps t = 300 ns la densité électronique diminue, on se trouve alors à la zone de transition d'une propagation 1D vers 3D. Pour les faibles Z, la forte densité indique que l'on est dans une zone dense, correspondant à une propagation 1D. Tandis que dans la partie haute de la plume (Z élevés), la densité diminue fortement, ce qui correspond à une expansion brutale 3D. Ensuite pour le délai de 500 ns le comportement est sensiblement le même, à la différence que la densité électronique augmente dans le haut de la plume. Cette augmentation peut être interprétée par l'effet de stratification d'espèces induit par la pression ambiant contraignant la propagation du plasma. On peut remarquer qu'ici la pression du gaz commence à contraindre le plasma, alors que pour un délai de 300 ns les espèces sortent d'une zone ayant une forte pression et ne sont pas encore affectées par la pression du gaz ambiant. Par la suite, lors de sa propagation le plasma est beaucoup plus comprimé par le gaz ambiant, et le haut de la plume va alors avoir une densité électronique plus élevée, malgré l'effet de dilution créé par l'expansion 3D, comme c'est le cas pour le délai de 800 ns.

Les allures des distributions de température de la Figure 5.24-(a) indiquent que la température est plus forte dans la tête de plume. Cette forte température doit favoriser la présence des ions, contrairement à la queue de plume, où la température y décroît suffisamment pour favoriser la formation de neutres, ceci confirme ce qui a été vu précédemment en imagerie. Dans le front de plume, la température décroît vers les Z élevés, sur quelques points. Cette évolution se retrouve également dans la distribution de densité et nous laisse penser qu'il se forme à l'extrémité de la plume une zone tampon.

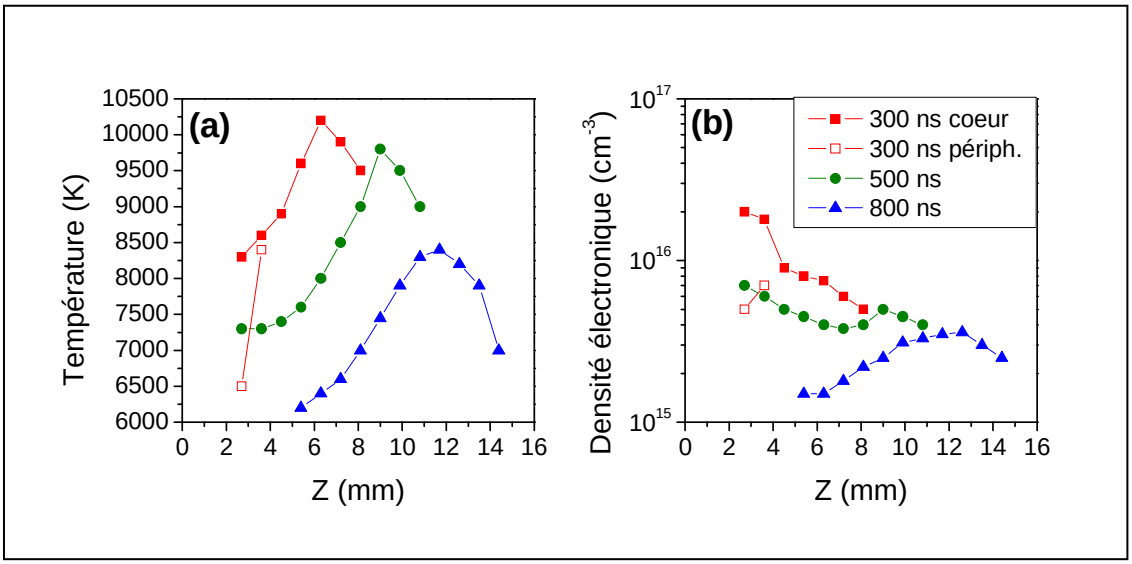

Figure 5.24 : (a) température, (b) densité électronique longitudinale, à t = 300 ns, 500 ns et 800 ns, pour $P(O_2)$ = 30 Pa et F = 1,5 J.cm^{-2} (S = 2,85 mm^2).

Il est intéressant de visualiser la densité des espèces du plasma, notamment pour des hauteurs proches du substrat, afin d'identifier les espèces susceptibles de s'y déposer. A partir du code nous avons tracé, Figure 5.25, l'évolution axiale des différentes espèces pour un délai de 800 ns. Les espèces présentent dans le haut de la plume sont principalement ionique (ionisé une fois) et l'oxygène atomique. Les plus fortes concentrations d'atomes sont principalement dans le bas de la plume, plus froide. On constate que les espèces dominantes du plasma sont O I, Ti II, Cu II et Ca II. Comme on peut le voir dans le Tableau 5.8, les éléments Ca, Ti et Cu possèdent des énergies d'ionisation très voisines et beaucoup plus faibles que l'oxygène, ce qui explique la très faible densité d'ions oxygène O II dans la plume comparée à celle des autres éléments. La densité des ions Ti II et Ca II reste pratiquement inchangée le long de l'axe Z, malgré une dynamique de température de plus de 2000 K. Les énergies d'ionisation des ions Ti II et Ca II sont très voisines, de plus les écarts énergétiques entre les niveaux fondamentaux de l'atome et des ions une fois et deux fois chargés sont pratiquement identiques (voir Tableau 5.8), ce qui induit un comportement similaire de ces deux espèces. En conséquence, lors des phases d'ionisation par exemple (augmentation de la température), les pertes par ionisation de l'ion une fois chargé seront compensées par les apports provenant de l'ionisation de l'espèce atomique. On aura le phénomène inverse pour les phases de recombinaison. La présence d'espèces ionisées en grand nombre au voisinage du substrat est bénéfique pour la qualité de dépôt, car d'après Kwok et al. [96] les ions sont responsables de l'activation de la surface du substrat lors de la croissance du film.

Tableau 5.8 : Pourcentage des concentrations en masse selon la stœchiométrie de la cible et énergies d'ionisation des différents éléments du plasma.

	Ca		Cu		Ti		O	
masse (%)	6,5 %		31,05 %		31,2 %		31,2 5%	
Etat	Ca I	Ca II	Cu I	Cu II	Ti I	Ti II	O I	O II
E_{ion} (eV)	6,11	11,87	7,73	20,29	6,82	13,58	13,62	35,12

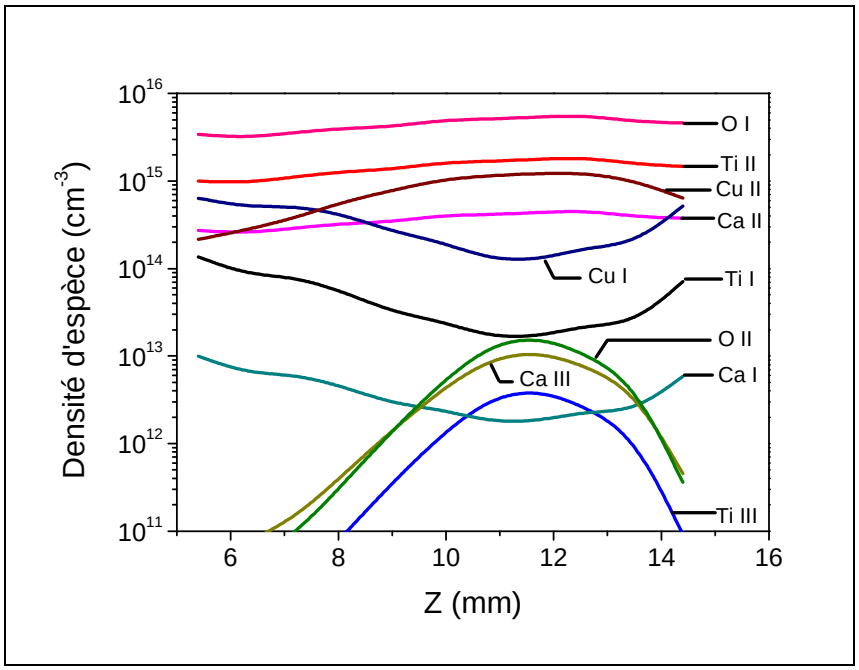

Figure 5.25 : Evolutions axiales des densités atomiques et ioniques issues de la simulation, pour un délai de t = 800 ns, P(O_2) = 30 Pa, F = 1,5 J.cm^{-2} (S = 2,85 mm^2).

5.1.3.4. Stœchiométrie de la cible

La composition des cibles et des dépôts ont été mesurés par Cécile Autret-Lambert par Microscope Electronique à Transmission et regroupées dans le Tableau 5.9. L'analyse des dépôts montre une légère sous-stœchiométrie en cuivre et en calcium par rapport à la cible. Ce qui correspond à un écart moyen entre la cible et le dépôt de l'ordre de 10%. Il est assez difficile d'affiner la stœchiométrie du plasma à partir de la simulation des spectres, pour des plasmas complexes, à moins de 10% près, les valeurs obtenues par TEM sont donc difficilement vérifiables par l'analyse du plasma.

Tableau 5.9 : Composition des cibles et des dépôts de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ par TEM. Le titane est pris comme référence. La précision des mesures est de l'ordre de 2 %.

	Ca	Cu	Ti
Théorique	1	3	4
Cible 5	0,92	3,31	4,00
Cible 4	0,98	3,28	4,00
Cible 8	0,96	3,45	4,00
Dépôt 1	0,87	2,83	4,00
Dépôt 2	0,85	2,85	4,00

Remarque :

Il est à remarquer que le tableau précédent n'indique pas les valeurs pour l'oxygène. Les analyses TEM, qui sont semi-quantitatives, ne permettent pas d'avoir des valeurs précises pour les éléments dits « légers » ayant peu d'électrons, comme l'oxygène.

5.2. Etude du $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$

Le $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ a été étudié avec la composition $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (BSTO-0,6) par imagerie rapide afin de connaître la répartition des espèces et leurs vitesses. Une caractérisation spectroscopique longitudinale et radiale du plasma de BSTO-0,6 a été réalisée afin de mesurer l'effet de la pression et de la surface d'impact. Ces techniques ont été utilisées pour estimer l'influence de la composition du BSTO, en comparant deux compositions légèrement différentes : $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (BSTO-0,6) et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (BSTO-0,5).

5.2.1. Effets de la fluence et de la pression par imagerie sur BSTO-0,6

Une étude du BSTO-0,6 a été réalisée par imagerie rapide en procédant de la même manière que pour le CCTO. L'utilisation de filtres a permis d'isoler les raies de Ba I, Ba II, Sr I, Sr II, Ti I, Ti II, et O I, dont les transitions sont données dans le Tableau 5.10, en fonction de la longueur d'onde centrale d'observation du filtre. L'étude de la propagation du plasma intégré sur toutes les longueurs d'onde du visible a également été faite en utilisant des filtres atténuateurs neutres.

Tableau 5.10 : Transitions observées, en imagerie sur le BSTO, selon la longueur d'onde centrale du filtre.

Espèce majoriatire	λ centrale du filtre (nm)	Espèce	λ_0 (nm)	A_{ul} (x 10^6 s^{-1})	E_l (cm^{-1})	E_u (cm^{-1})	J_l	J_u
Sr II	407	**Sr II**	407,771	147,2	0	24516,65	1/2	3/2
Ba II	455	**Ba II**	452,4926	66,3	20261,561	42355,175	1/2	1/2
		Ba II	455,4033	111	0	21952,404	1/2	3/2
Sr I	484	**Sr I**	481,1877	67,7	14898,563	35674,668	2	2
		Sr I	483,2108	221,6	14504,351	35193,47	1	0
		Sr I	487,2488	35,4	14504,351	35022,015	1	2
		Sr I	487,6312	43,7	14898,563	35400,138	2	1
		Sr I	489,1976	19	18319,267	38755,199	3	4
Ba I	577	**Ba I**	577,7618	80	13514,745	30 818,115	2	3
		Ba I	580,0226	24	13514,745	30 750,672	2	2
		Ba I	580,5681	3,99	9596,533	26 816,266	3	3
		Ba I	582,6274	45	11395,350	28 554,221	2	1
Ti II	430	**Ti I**	428,499	32	14028,47	37359,13	2	2
		Ti I	428,907	30	6598,749	29907,273	2	2
		Ti II	429,023	4,6	9395,71	32697,99	3/2	5/2
		Ti I	429,094	45	6556,828	29855,248	1	1
		Ti II	429,412	4,7	8744,25	32025,47	5/2	5/2
		Ti I	429,576	130	6556,828	29829,097	1	0
Ti I	500	**Ti I**	498,173	66	6842,96	26910,71	5	6
		Ti I	499,107	58,4	6742,76	26772,97	4	5
		Ti I	499,951	52,7	6661,00	26657,41	3	4
		Ti I	500,721	49,2	6598,75	26564,39	2	3
		Ti I	501,419	5,3	0	19937,86	2	1
O I	780	**O I**	777,194	36,9	73768,2	86631,454	2	3
		O I	777,417	36,9	73768,2	86627,778	2	2
		O I	777,539	36,9	73768,2	86625,757	2	1

Entre les études par imagerie du CCTO et du BSTO, la partie de mise en forme du faisceau laser a été modifiée par l'implantation d'un homogénéisateur et le changement de toute l'optique associée. Avec ce nouveau dispositif l'énergie du faisceau laser appliqué sur la cible est parfaitement homogène, mais cela a été fait en contre partie d'une énergie laser arrivant à l'intérieur du bâti plus faible. Pour une meilleure dynamique de fluence sur l'étude du BSTO le choix s'est porté sur le changement de surface d'impact laser à énergie constante. La variation de fluence est donc différente de celle utilisée pour l'étude du CCTO, où nous avons plutôt privilégié la variation d'énergie à surface constante.

Afin de relever l'effet de la surface d'impact du laser, l'énergie délivrée par le laser est gardée constante à 40 mJ. L'analyse du plasma a été réalisée pour trois surfaces : 2,5 mm^2, 1,89 mm^2 et 1,62 mm^2, donnant alors respectivement les fluences 1,6 $J.cm^{-2}$, 2,11 $J.cm^{-2}$ et 2,47 $J.cm^{-2}$.

La Figure 5.26 regroupe des images du plasma intégrées sur le visible à différents instants pour les trois fluences. Il apparaît un très léger effet de la fluence sur la position du front de plume et la géométrie du plasma.

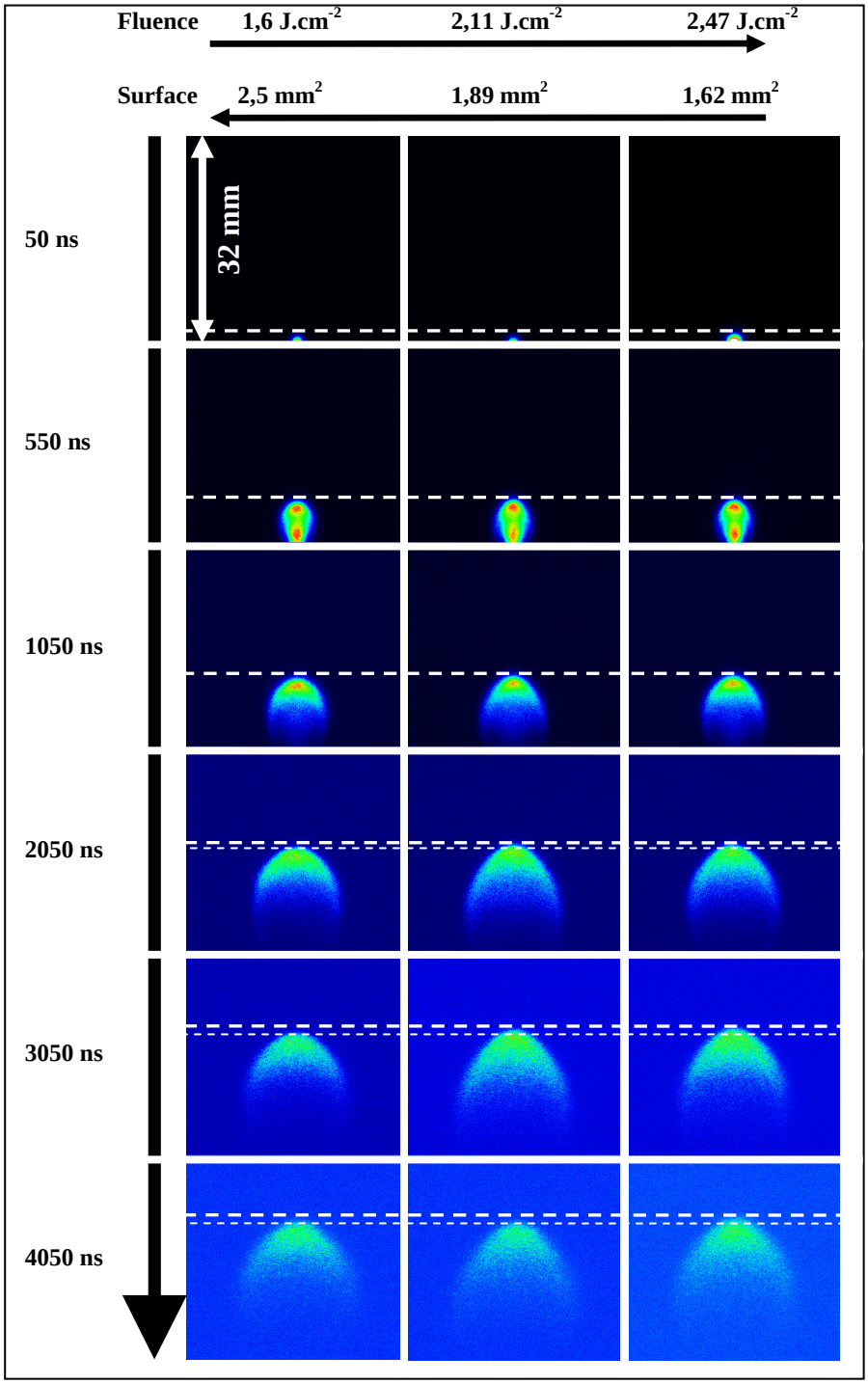

Figure 5.26 : Imagerie de la propagation de la plume plasma de BSTO, sur toutes les longueurs d'onde du visible. P(O_2) = 30 Pa, Δt = 50 ns.

Pour s'assurer de ce comportement, nous avons tracé les courbes de distance de vol Z(t), à partir des relevés de la position du centre de masse de la plume au cours du temps,

obtenu par imagerie intégrée sur l'ensemble du spectre visible pour deux pressions différentes, voir Figure 5.27. Comme pour le CCTO le modèle de force de viscosité s'applique à nos valeurs expérimentales (cf. Paragraphe 5.1.1.2.2), les valeurs de V_i et de Z_0 sont regroupées dans le Tableau 1.11.

On observe bien un léger effet de la fluence sur la vitesse initiale et la distance d'arrêt aux deux pressions étudiées [107]. Ce comportement est le même que celui du CCTO, où l'énergie varie à surface constante, comme prédit par Shannon *et al.* [108] qui observent un effet de la fluence par une variation de l'énergie ou bien de la surface.

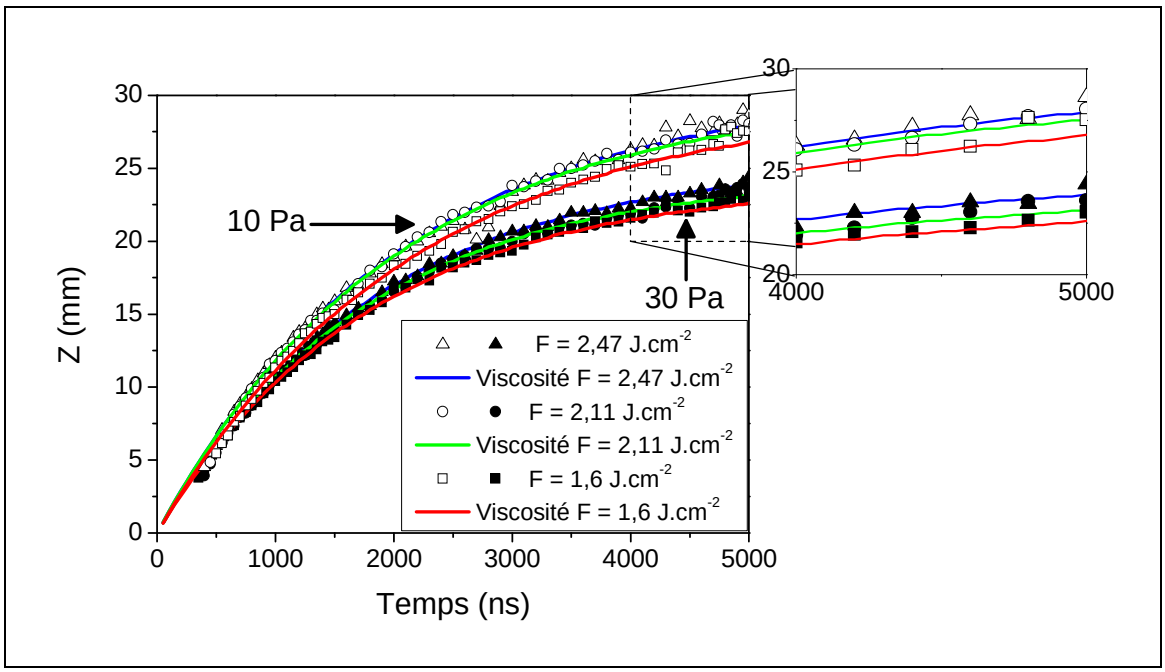

Figure 5.27 : Distance de vol intégré sur toutes les longueurs d'onde du visible, pour les pressions $P(O_2)$ = 10 et 30 Pa, et pour trois fluences 1,6 J.cm^{-2}, 2,11 J.cm^{-2} et 2,47 J.cm^{-2} (avec S = 2,5 1,89 et 1,62 mm^2, respectivement). En ligne continue sont représentées les simulations avec un modèle de type force de viscosité.

La répartition des espèces par imagerie est donnée sur la Figure 5.28 pour le Ba I, Ba II, Sr I, Sr II, Ti I, Ti II, et O I. En regardant le délai de 550 ns, par exemple, on remarque une tendance plus marquée des ions dans le haut de la plume, alors que les atomes sont plutôt répartis vers le bas. Par contre il n'y a pas de propagation typique en fonction de l'élément, tous les atomes se propagent de la même manière, et semble avoir la même vitesse. Il en est de même pour tous les ions.

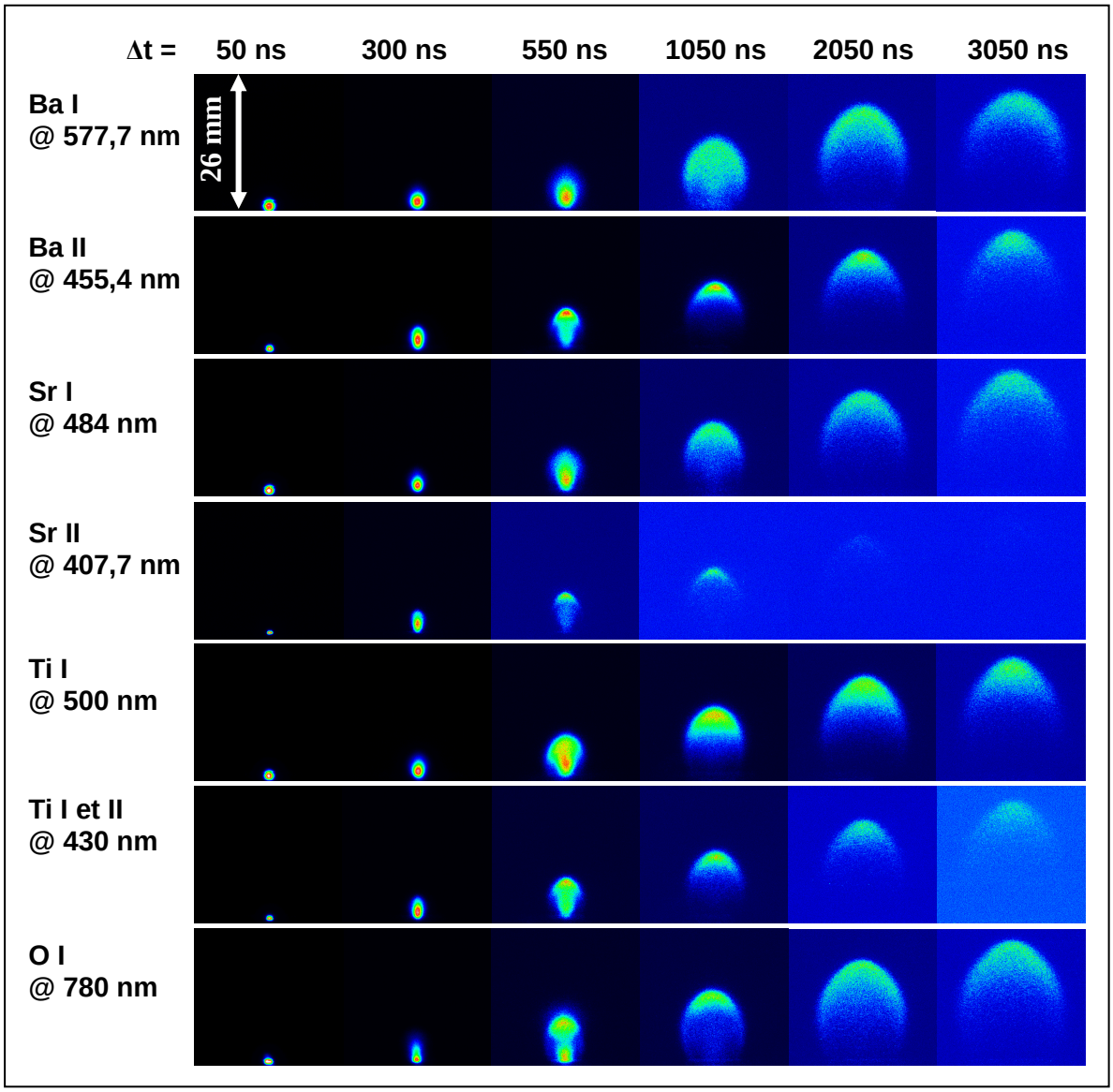

Figure 5.28 : Imagerie à des longueurs d'onde d'émission du Ba I, Ba II, Sr I, Sr II, Ti I, Ti II, et O I, pour une fluence de 2,47 J.cm^{-2} (S = 1,62 mm^2) et sous une pression P(O_2) = 30 Pa.

Sur la Figure 5.29 sont tracés les courbes Z(t) pour les différentes espèces présentes dans le plasma et pour les deux fluences extrêmes. On ne note aucune influence de la masse des espèces sur la vitesse et la distance d'arrêt de la plume, et ce, malgré une différence de masse notables entres les espèces (M_{Ba} = 137,3 g.mol^{-1}, M_{Sr} = 87,6 g.mol^{-1}, M_{Ti} = 47,8 g.mol^{-1}, M_O = 16 g.mol^{-1}). Ce comportement confirme bien la répartition identique des espèces observée Figure 5.28.

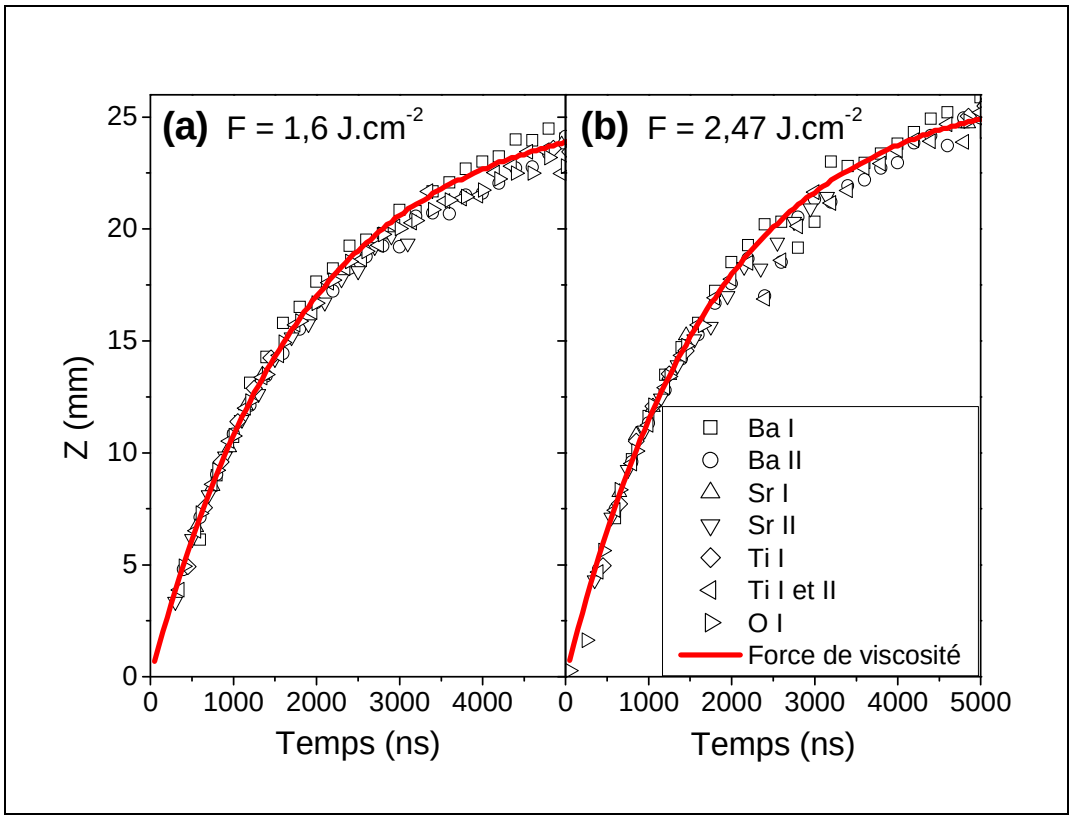

Figure 5.29 : Distance de vol avec deux fluences, pour Ba I, Ba II, Sr I, Sr II, Ti I, Ti II, et O I, sous une pression P(O_2) = 30 Pa et une fluence (a) F = 1,6 J.cm^{-2} (S = 2,5 mm^2) et (b) 2,47 J.cm^{-2} (S = 1,62 mm^2).

Les valeurs de vitesse initiale et de distance d'arrêt sont regroupées dans le Tableau 5.11 et tracées Figure 5.30.

Tableau 5.11 : Valeurs de vitesse initiale et de distance d'arrêt en fonction de la pression, pour trois fluences

Pression	10 Pa						30 Pa					
Fluence	1,6 J.cm^{-2}		2,11 J.cm^{-2}		2,47 J.cm^{-2}		1,6 J.cm^{-2}		2,11 J.cm^{-2}		2,47 J.cm^{-2}	
	V_i (x 10^6 cm.s^{-1})	Z_0 (mm)	V_i (x 10^6 cm.s^{-1})	Z_0 (mm)	V_i (x 10^6 cm.s^{-1})	Z_0 (mm)	V_i (x 10^6 cm.s^{-1})	Z_0 (mm)	V_i (x 10^6 cm.s^{-1})	Z_0 (mm)	V_i (x 10^6 cm.s^{-1})	Z_0 (mm)
Sr II	1,5	29	1,5	35	1,6	31	1,4	23	1,5	25	1,5	25
Ti I II	1,5	30	1,55	31,5	1,6	32	1,4	25	1,4	27	1,4	27
Ba II	1,5	30	1,6	32	1,5	33	1,35	24,5	1,4	26	1,4	27
Sr I	1,5	33	1,5	34	1,55	34	1,4	25,5	1,5	25,5	1,5	26,5
Ti I	1,5	31	1,6	32	1,6	33	1,4	25	1,5	27	1,45	26,5
Ba I	1,4	33	1,6	32,5	1,6	33	1,45	26	1,5	26	1,5	27
O I	1,5	30,5	1,6	31,5	1,6	32	1,4	24,5	1,5	26	1,5	26
Visible	1,4	29,5	1,5	30	1,5	30,5	1,35	24	1,4	24,5	1,4	25,5

Afin de vérifier cette légère dépendance de la distance d'arrêt avec la fluence, nous avons confronté nos valeurs pour les trois fluences et aux deux pressions de 10 et 30 Pa, à la prédiction de distance d'arrêt donnée par Dyer (cf. équation (5.7)) et tracé Figure 5.30. La

prédiction de distance d'arrêt est cohérente avec nos valeurs et suit la même tendance. La distance d'arrêt Z_0 est ici quasiment insensible à une augmentation de fluence par diminution de la surface, alors que Z_0 est relativement sensible à une augmentation de fluence par une augmentation d'énergie laser, dans le cas du CCTO. On voit ici qu'une augmentation de fluence par diminution de la surface (à énergie constante) n'a pas le même effet qu'une augmentation de fluence par augmentation de l'énergie laser (à surface constante). Ceci laisse à penser que la fluence, qui est un paramètre utile pour caractériser le flux laser, reste insuffisante dès lors que l'on fait varier indépendamment la surface et l'énergie du laser.

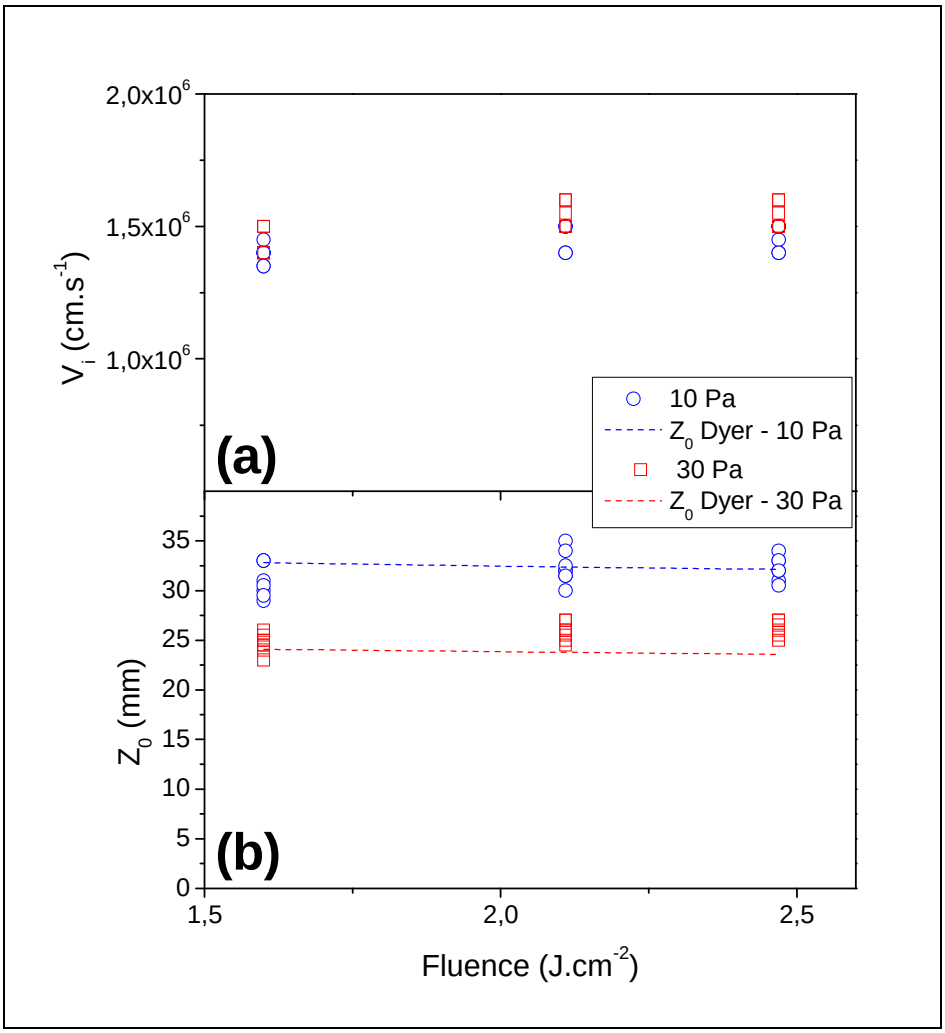

Figure 5.30 : (a) vitesse initiale et (b) distance d'arrêt avec le tracé de Dyer en fonction de la fluence. La variation de fluence des courbes de Dyer est données pour une énergie constante de 40 mJ et une surface variable (S = 2,5 1,8 et 1,62 mm^2).

5.2.2. Caractérisation longitudinale et radiale du BSTO-0,6 par spectroscopie

La gamme spectrale doit être caractéristique du milieu et comprendre alors un panel de raies d'émission de Ba, Sr et Ti assez proches. Les gammes spectrales retenues sont : 411 - 417 nm (présence de Ba, Sr et Ti) et 453 - 458 nm (présence d'une raie de Ba II inversée). Elles sont présentées sur le spectre global de la Figure 5.31. Les caractéristiques des principales transitions observables sur ces gammes sont listées sur le Tableau 5.12. Les élargissements et déplacements Stark sont issus de valeurs prises dans la littérature, listés dans le Tableau 5.13.

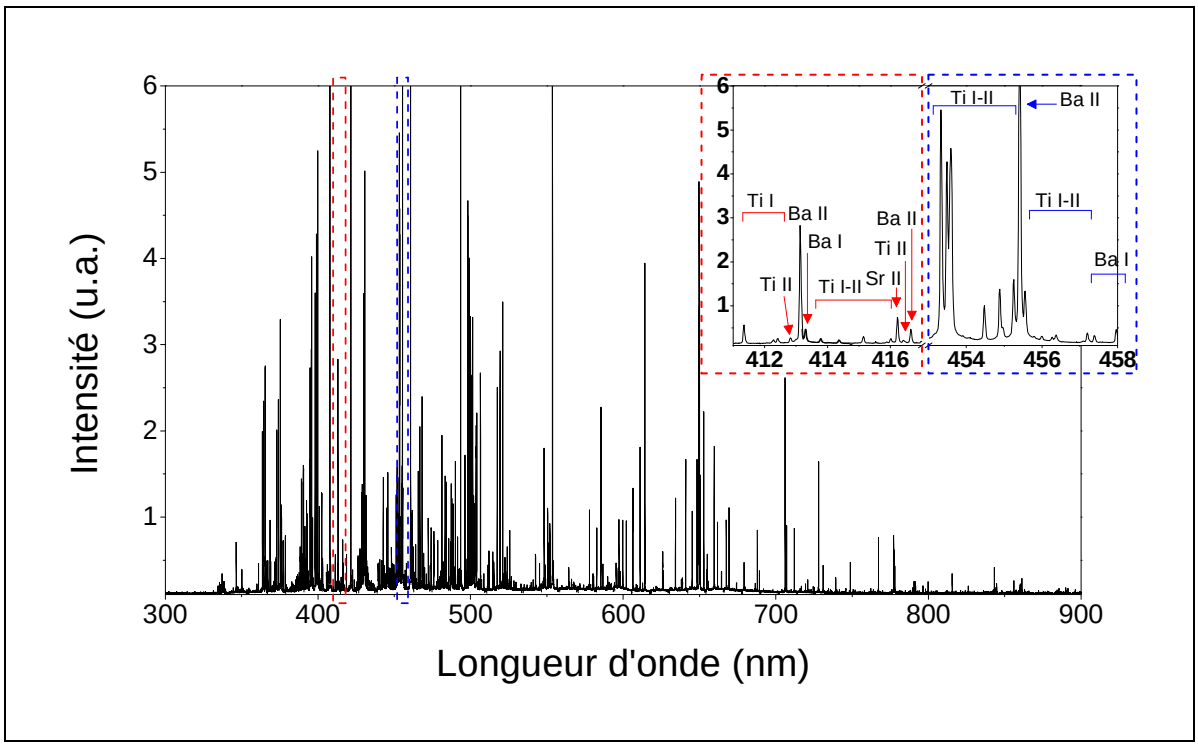

Figure 5.31 : Spectre global typique de BSTO-0,6, $P(O_2)$ = 10 Pa, F = 2 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2), Z = 19 mm, réseau 1200 traits.mm^{-1} avec $\Delta\lambda_{app}$ = 50 pm.

Tableau 5.12 : Caractéristiques des transitions [50,51] des deux gammes spectrales choisies pour le BSTO

	λ_0	A_{ul}	E_l	E_u	Config.	Config.	Terme	Terme	J_l	J_u	g_l	g_u	Largeur Stark à $N_e = 10^{18}$ cm^{-3}	Déplacement Stark à $N_e = 10^{18}$ cm^{-3}
	(nm)	(x 10^6 s^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	Niveau bas	Niveau haut	Niveau bas	Niveau haut					(pm)	(pm)
Ti I	412,2143	41,82	21469,494	45721,878	(3F)sp	s2F)4d	z^3G	f^3H	3	4	7	9		
Ti I	412,3302	72,66	22404,69	46650,26	(3F)sp	s2F)4d	z^1F	f^1F	3	3	7	7		
Ti I	412,3568	49,54	21588,496	45832,5	(3F)sp	s2F)4d	z^3G	f^3H	4	5	9	11		
Ti I	412,3945	33,11	21469,494	45711,28	(3F)sp	(4F)4d	z^3G	f^5G	3	4	7	9		
Ti I	412,7531	77,19	21739,713	45960,439	(3F)sp	s2F)4d	z^3G	f^3H	5	6	11	13		
Ba II	413,0645	311,7	21952,422	46154,89	6p	6d	^2P	^2D	3/2	5/2	4	6	1150	-
Ti I	413,123	23,65	18525,07	42724,11	(3F)sp	s4F)4d	z^5D	e^5P	2	2	5	5		
Ti I	413,6544	25,54	21588,496	45756,45	(3F)sp	(4F)4d	z^3G	f^5G	4	5	9	11		
Ba I	413,24266	1,5	0	24192,033	$6s^2$	5d6p	^1S	^3D	0	1	1	3		
Ti I	413,7277	65,37	18695,23	42858,9	(3F)sp	s4F)4d	z^5D	e^5P	4	3	9	7		
Ti I	414,247	14,76	21588,496	45721,878	(3F)sp	s2F)4d	z^3G	f^3H	4	4	9	9		
Ti I	414,303	38,84	18593,99	42724,11	(3F)sp	s4F)4d	z^5D	e^5P	3	2	7	5		
Ti I	415,0963	35,02	17540,205	41624,209	2D2)4s	s^2 4p	a^3D	s^3F	3	4	7	9		
Ti II	415,8267	12,91	43780,79	67822,49	(1G)4p	(3F)4d	y^2G	e^2G	9/2	9/2	10	10		
Ti I	415,9634	24,98	17423,853	41457,653	2D2)4s	s^2 4p	s^3F	a^3D	2	3	5	7		
Sr II	416,1792	60,57	23715,19	47736,53	5p	6s	^2P	^2S	1/2	1/2	2	2		
Ti I	416,2589	17,45	21739,713	45756,45	(3F)sp	(4F)4d	z^3G	f^5G	5	5	11	11		
Ti II	416,3648	25,51	20891,66	44902,29	d^3	(3P)4p	b^2F	x^2D	7/2	5/2	8	6		
Ba II	416,6	36,51	21952,422	45949,496	6p	6d	^2P	^2D	3/2	3/2	4	4	1150	-
Ti I	453,3239	88,24	6842,964	28896,062	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	5	5	11	11		
Ti I	453,4778	68,63	6742,757	28788,372	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	4	4	9	9		
Ti I	453,557	61,03	6661,003	28702,768	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	3	3	7	7		
Ti I	453,5866	38,68	11639,804	33680,13	(4F)4s	(4F)4p	b^3F	w^3F	3	3	7	7		
Ti I	453,5916	55,15	6598,749	28638,832	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	2	2	5	5		
Ti I	453,6043	68,14	6556,828	28596,293	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	1	1	3	3		
Ti I	454,4688	32,49	6598,749	28596,293	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	2	1	5	3		
Ti I	454,8765	28,52	6661,003	28638,832	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	3	2	7	5		
Ti II	454,962	11,4	12774,69	34748,4	d^3	(3F)4p	a^2H	z^2G	11/2	9/2	12	10		
Ti I	455,246	21	6742,757	28702,77	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	4	3	9	7		
Ba II	455,403	119	0	21952,42	6s	6p	^2S	^2P	1/2	3/2	2	4	406	-50
Ti I	455,549	11,6	6842,964	28788,37	(4F)4s	(4F)4p	a^5F	y^5F	5	4	11	9		
Ti I	455,992	10,9	11776,81	33700,87	(4F)4s	(4F)4p	b^3F	w^3F	4	4	9	9		
Ti I	456,344	21,1	19573,97	41481,13	(3F)sp	s4F)4d	z^3F	e^3G	4	5	9	11		
Ti II	457,197	11,8	12676,97	34543,26	d^3	(3F)4p	a^2H	z^2G	9/2	7/2	10	8		
Ba I	457,385	291	12636,62	34493,9	s6p	$6p^2$	^3P	^3P	1	0	3	1		
Ba I	457,964	179	13514,74	35344,42	s6p	$6p^2$	^3p	^1D	2	2	5	5		

Tableau 5.13 : Valeurs des élargissements et déplacements Stark du Ba II tirées de la littérature.

Espèce	Ne ($\times 10^{16}$ cm^{-3})	T (K)	Elargissement Stark (pm)	Déplacement Stark (pm)	Référence
Ba II à 416,06 et 416,6 nm	10,0	13200	124	-	Dimitrijevic *et al.* [109]
	10,0	13200	107	-	Dimitrijevic *et al.* [109]
Ba II à 455,403 nm	10,0	13000	40	-5	Gigosos *et al.* [110]
	13,0	13000	49	-5	Dimitrijevic *et al.* [109]
	13,0	13000	58	-9,5	Dimitrijevic *et al.* [109]

5.2.2.1. Caractérisation longitudinale

En plaçant le faisceau de fibres verticalement il est possible de réaliser à un temps donné une analyse longitudinale de la partie centrale de la plume plasma. La Figure 5.32 montre des exemples de simulation pour deux hauteurs Z = 5,4 et 9,0 mm et pour trois pressions d'oxygène 5 – 10 – 30 Pa. Comme pour l'étude du CCTO, l'épaisseur totale du plasma est déduite de l'imagerie, pour les plasmas composés de deux zones nous avons considéré un cœur dont l'épaisseur est moitié de l'épaisseur totale et une périphérie d'épaisseur utile égale au quart de l'épaisseur totale. On note un bon accord entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés. La plupart des conditions conduisent à une simulation d'un plasma non uniforme, sauf pour la hauteur la plus forte aux pressions les plus faibles où le plasma est bien simulé par un modèle à une zone. En effet dans ces conditions la faible pression du gaz ambiant permet une expansion plus forte de la plume qui s'homogénéise plus rapidement. On remarque que l'intensité lumineuse est légèrement moins intense à plus faible pression. C'est à plus faible pression que le plasma est plus dilué et la densité locale d'espèces y est plus faible.

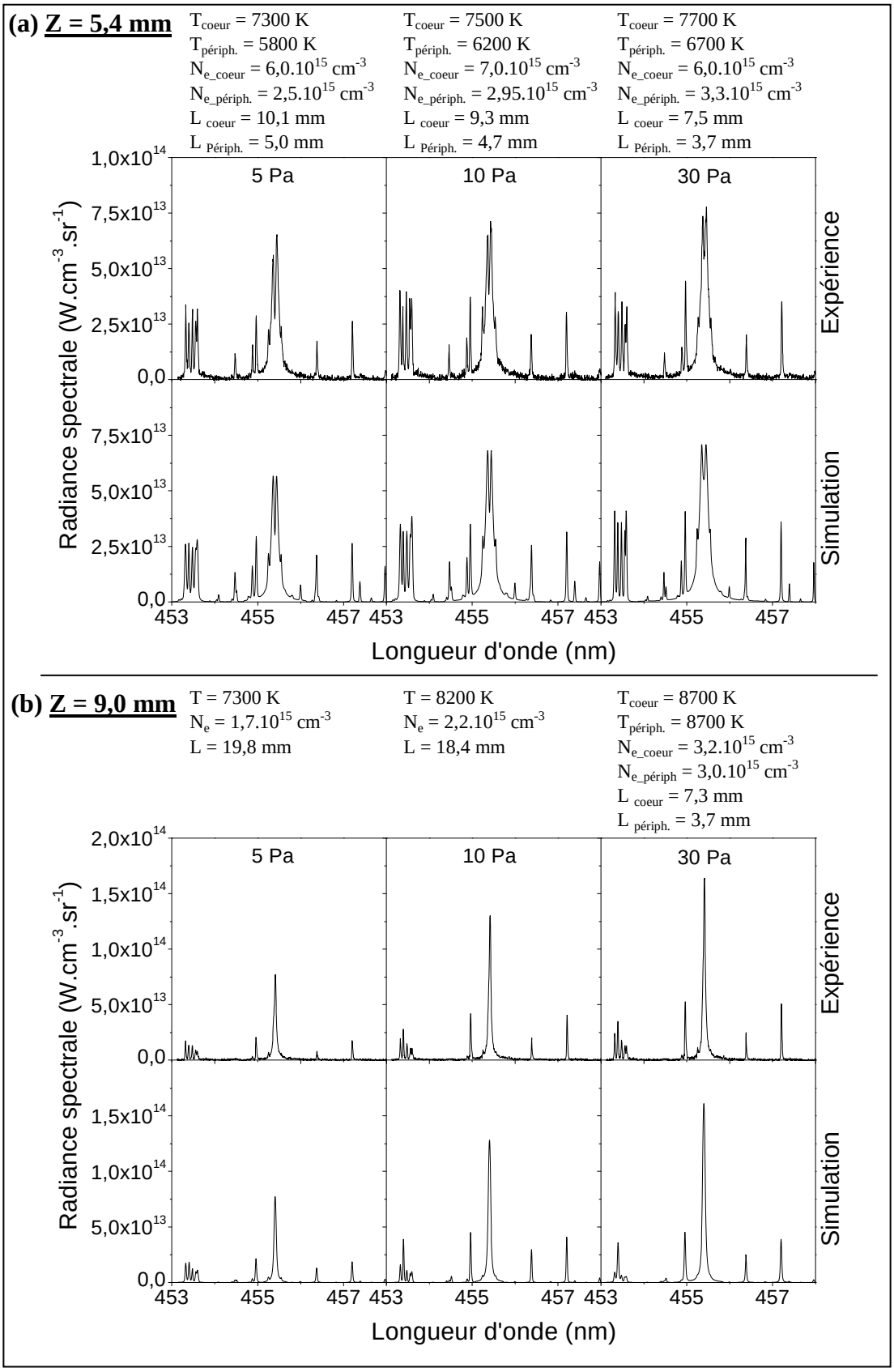

Figure 5.32 : Simulation de spectres à un délai t = 500 ns, pour une hauteur (a) Z = 5,4 mm et (b) Z = 9,0 mm, à trois pression $P(O_2)$ = 5 - 10 et 30 Pa, pour une fluence F = 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2). Réseau 2400 traits.mm^{-1} et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm.

Sur la Figure 5.33-(a) sont représentées, pour les trois pressions étudiées, les variations longitudinales de température et de densité électronique pour un temps t = 500 ns. On peut observer que le comportement global est le même que pour le CCTO (cf. Figure 5.24), le déploiement de 1D à 3D fait chuter la densité électronique sur le haut de la plume. Le plasma tend à devenir homogène sur le haut de la plume par la convergence des valeurs de T_e et N_e des deux zones. Cette uniformisation du plasma se fait à une altitude de l'ordre de Z = 8 mm, indépendamment de la pression. On note une légère augmentation de la température avec la pression. L'expansion est d'autant plus grande que la pression est faible, le confinement de la plume par la pression ambiante est confirmé par l'imagerie au même temps de la Figure 5.33-(b), pour une pression $P(O_2)$ = 10 et 30 Pa. Sur cette figure, la stratification de la plume par le gaz ambiant est très marquée pour la plus forte pression.

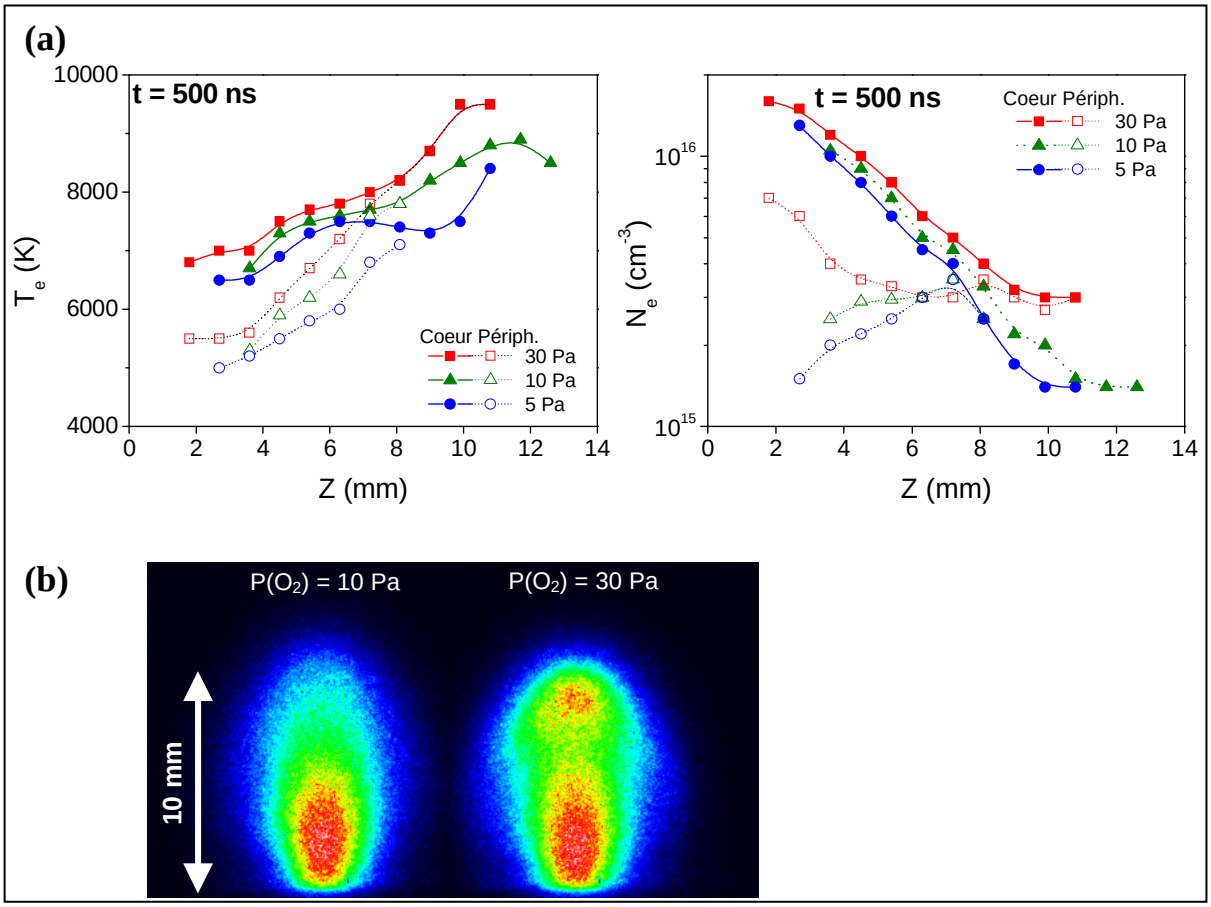

Figure 5.33 : (a) Distribution longitudinale de la température et de la densité électronique sur l'axe de symétrie de la plume, pour trois pressions de O_2 et une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2) et (b) image de la plume pour deux pressions, à un temps t = 500 ns, et une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2).

La Figure 5.34 représente les distributions longitudinales de la température et de la densité électronique à une pression de 30 Pa et trois temps t = 300 ns, 500 ns et 800 ns. L'allure globale de ces distributions est la même que celle observée avec le CCTO présenté précédemment (cf. Figure 5.24). On remarque la encore que le plasma s'uniformise par la convergence de la température et de la densité électronique des deux zones. Pour les délais de t = 300 ns et 500 ns le plasma est homogène à partir de Z = 6 mm et 8 mm respectivement.

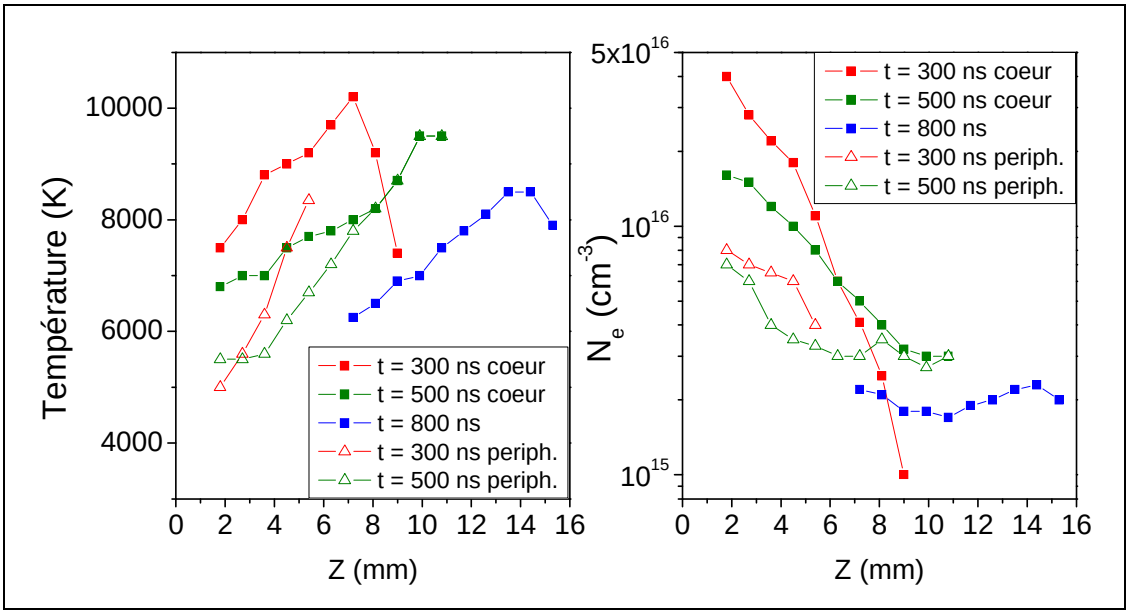

Figure 5.34 : Distribution longitudinale de la température et de la densité électronique sur l'axe de symétrie pour trois délais t = 300, 500 et 800 ns, sous une pression de 30 Pa et avec une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2). Aux délais t = 300 ns et 500 ns le plasma est non-uniforme pour les faibles Z.

A partir des images prises à différents instants de l'expansion, nous avons mesuré la largeur de la plume au niveau du centre de masse pour les deux pressions de 10 et 30 Pa. Ces valeurs sont reportées sur les Figure 5.35-(a) et (b) sur lesquelles figurent aussi les positions correspondantes du centre de masse. Nous constatons que l'expansion 3D de la plume se produit pour les deux pressions à un temps de l'ordre de 450 à 500 ns, ce qui correspond à une hauteur de l'ordre de Z = 7 à 8 mm. Ces valeurs sont tout à fait cohérentes avec les hauteurs à partir desquelles le plasma est traité en une seule zone par la simulation et montrent bien encore une fois, la forte corrélation entre le type d'expansion (1D/3D) et l'uniformité du plasma (2 zones/1 zone).

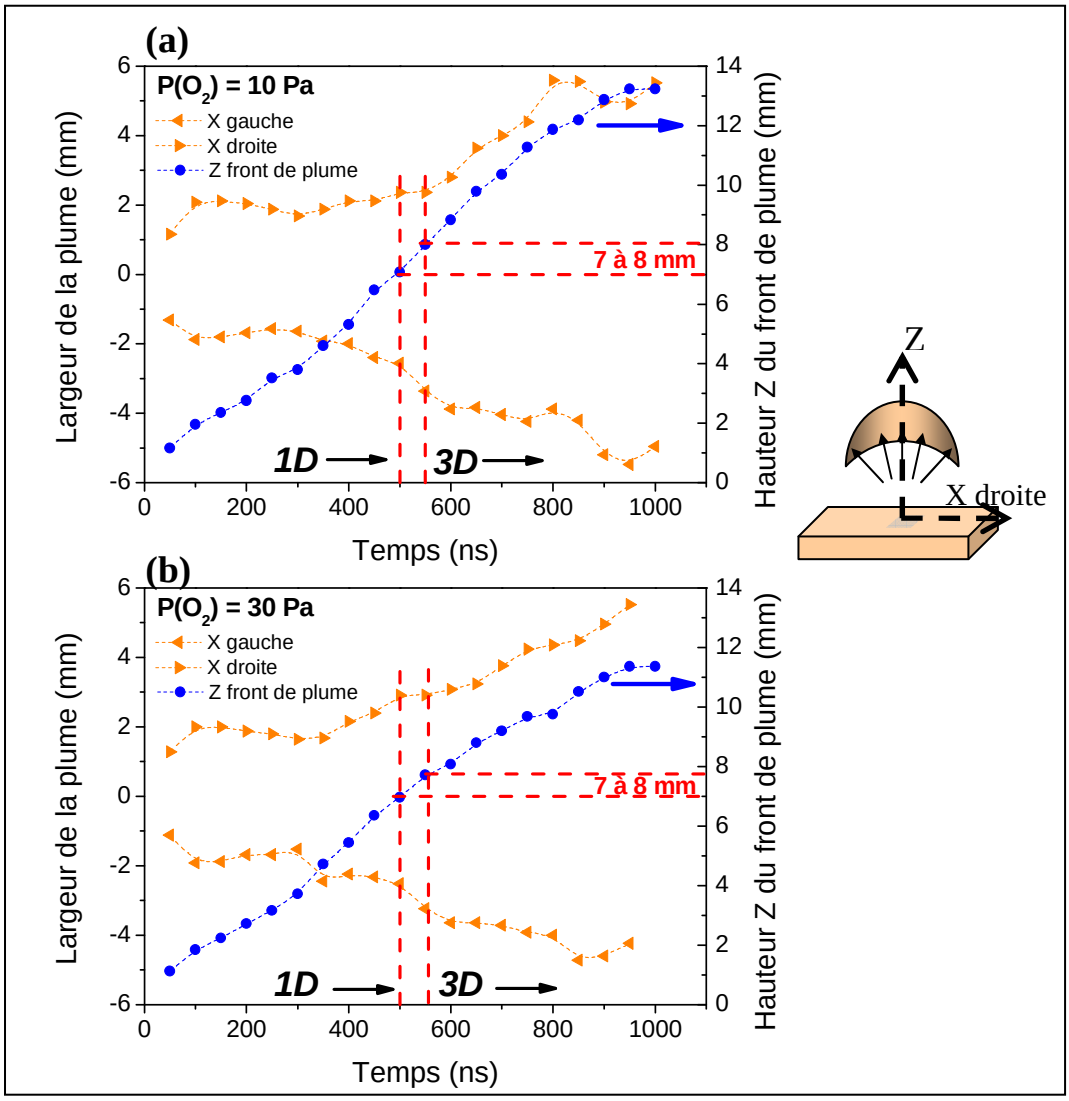

Figure 5.35 : Expansion longitudinale et radiale de la plume en fonction du temps pour $P(O_2)$ = 10 et 30 Pa, F = 1,6 J.cm^{-2} (S = 2,5 mm^2).

5.2.2.2. Caractérisation radiale

Nous avons réalisé une étude radiale en plaçant le faisceau de fibres optiques à l'horizontal. Les spectres à différents temps ont été relevés à trois hauteurs Z = 6,7 mm, 13,3 mm et 26,7 mm, afin de suivre la progression du profil radial de la plume tout au long de son expansion. Les hauteurs choisies sont suffisamment grandes pour que les plasmas puissent être considérés comme uniformes et donc simulables par une seule zone. La confrontation des spectres expérimentaux avec le code LTESpec a permis d'estimer les profils radiaux de température et de densité électronique, présentés sur la Figure 5.36 les images de la plume prises aux mêmes instants complètent cette figure.

La variation radiale peut principalement être interprétée par l'interaction entre le plasma et le gaz ambiant. En effet, la pression est suffisamment élevée (30 Pa) pour que le gaz agisse sur l'expansion du plasma. Les distributions radiales de température et de densité électronique à Z = 6,7 et 13,3 mm, aux temps t = 300 et 800 ns montrent un profil en dôme qui est caractéristique d'un front de plume très dense résultat de la stratification des espèces par le gaz ambiant. A ces mêmes hauteurs mais pour des temps plus long (t = 600 et 700 ns et t = 1200 et 1400 ns, respectivement), la plume a continué à se propager, et on observe alors le corps de la plume. La distribution radiale y est plus élevée sur les bords qu'au centre, et laisse penser que le corps de la plume peut être considéré comme une calotte « creuse ». Pour des hauteurs élevées, comme Z = 26,7 mm, l'expansion 3D tend à homogénéiser le plasma, et il a alors la même température et densité électronique sur toute sa largeur.

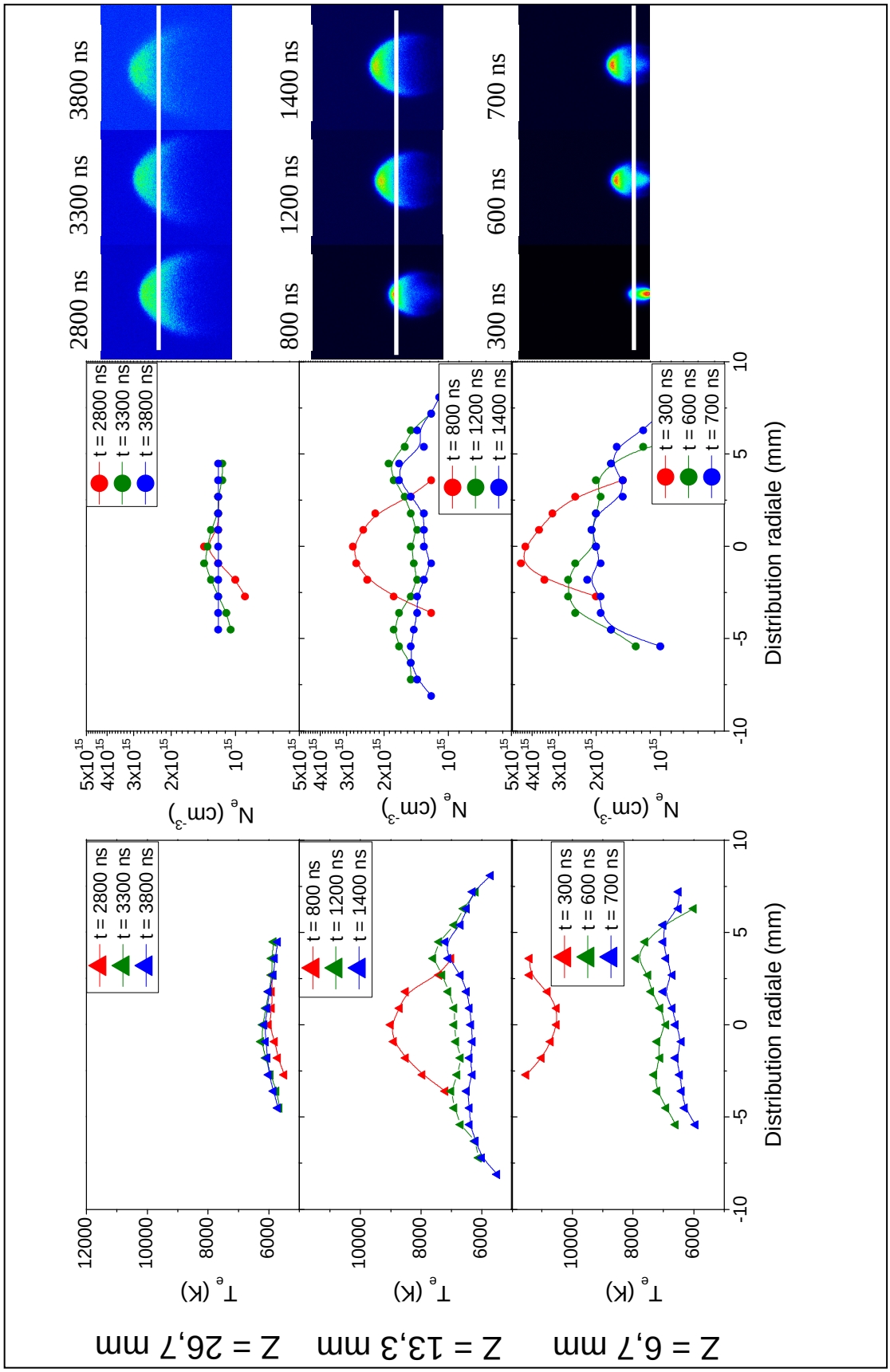

Figure 5.36 : Distribution radiale de la température et densité électronique, à P(O_2) = 30 Pa, et F = 2,7 J.cm^{-2} (S = 2,6 mm^2).

Pour une hauteur Z élevée, assez proche du substrat, le code nous permet d'avoir une représentation de la répartition radiale des espèces. La Figure 5.37 présente cette distribution pour un délai t = 3300 ns et Z = 26,7 mm. On a alors la confirmation que pour les distances typiques de dépôt, de l'ordre de 25 – 30 mm, le plasma a une distribution radiale homogène. Les dépôts réalisés au laboratoire sur des substrats de 1 cm^2 semblent être donc exposés à un flux d'espèces homogène sur toute leur surface, avec une prédominance d'espèces ioniques et d'oxygène atomique.

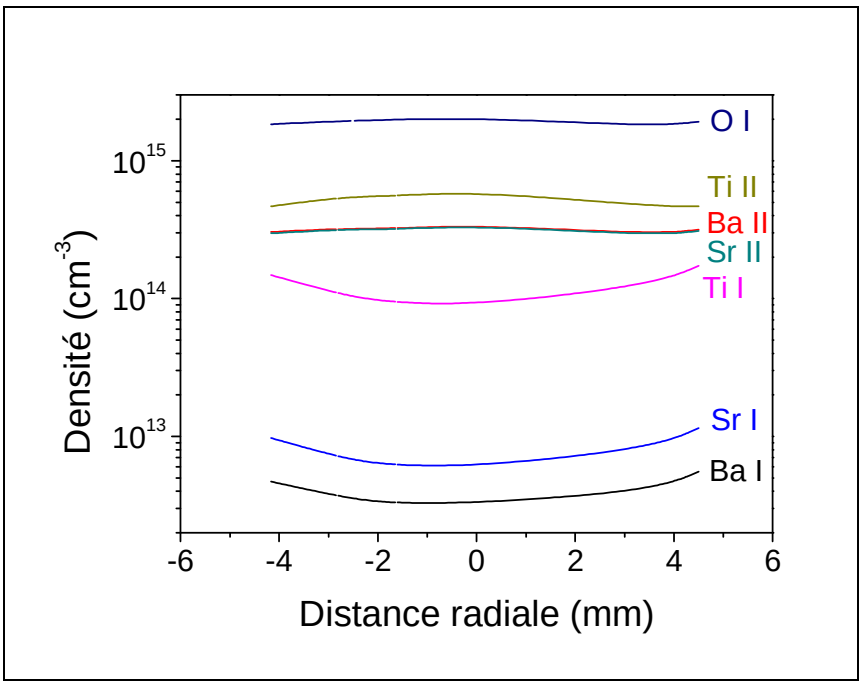

Figure 5.37 : Densité des espèces pour un délai t = 3300 ns et une hauteur Z = 26,67 mm. P(O_2) = 30 Pa et F = 2,7 J.cm^{-2} (S = 2,6 mm^2).

5.2.3. Influence du dopage en strontium de la cible de BSTO sur le plasma d'ablation

Dans ce paragraphe nous comparons la cible de BSTO-0,6 à une cible légèrement sur-dopée en strontium de 20% : BSTO-0,5. Pour cette étude nous avons choisi de comparer les deux gammes spectrales : 411 - 417 nm et 453 - 458 nm à la simulation. La gamme 411-417 nm a été choisie car elle présente à la fois des émissions du baryum, du strontium et du titane. Afin de simplifier la simulation, nous nous sommes placés à des hauteurs et des délais suffisamment élevés pour pouvoir considérer un plasma uniforme simulé par une zone. Un exemple de spectres obtenus pour les deux dopages du BSTO, est représenté sur la Figure 5.38, où sont également représentés les spectres simulés. Les spectres simulés sont réalisés en prenant la composition du plasma égale à celle de la cible en question. Nous obtenons un bon

accord pour les deux gammes spectrales, notamment avec de bons rapports de raies Ba II / Sr II selon le dopage (gamme 411 – 417 nm) et avec une densité électronique équivalente pour les deux dopages par contre avec une température légèrement supérieure pour le BSTO-0,5. En résumé, la simulation semble bien rendre compte de l'effet d'une faible variation de dopage.

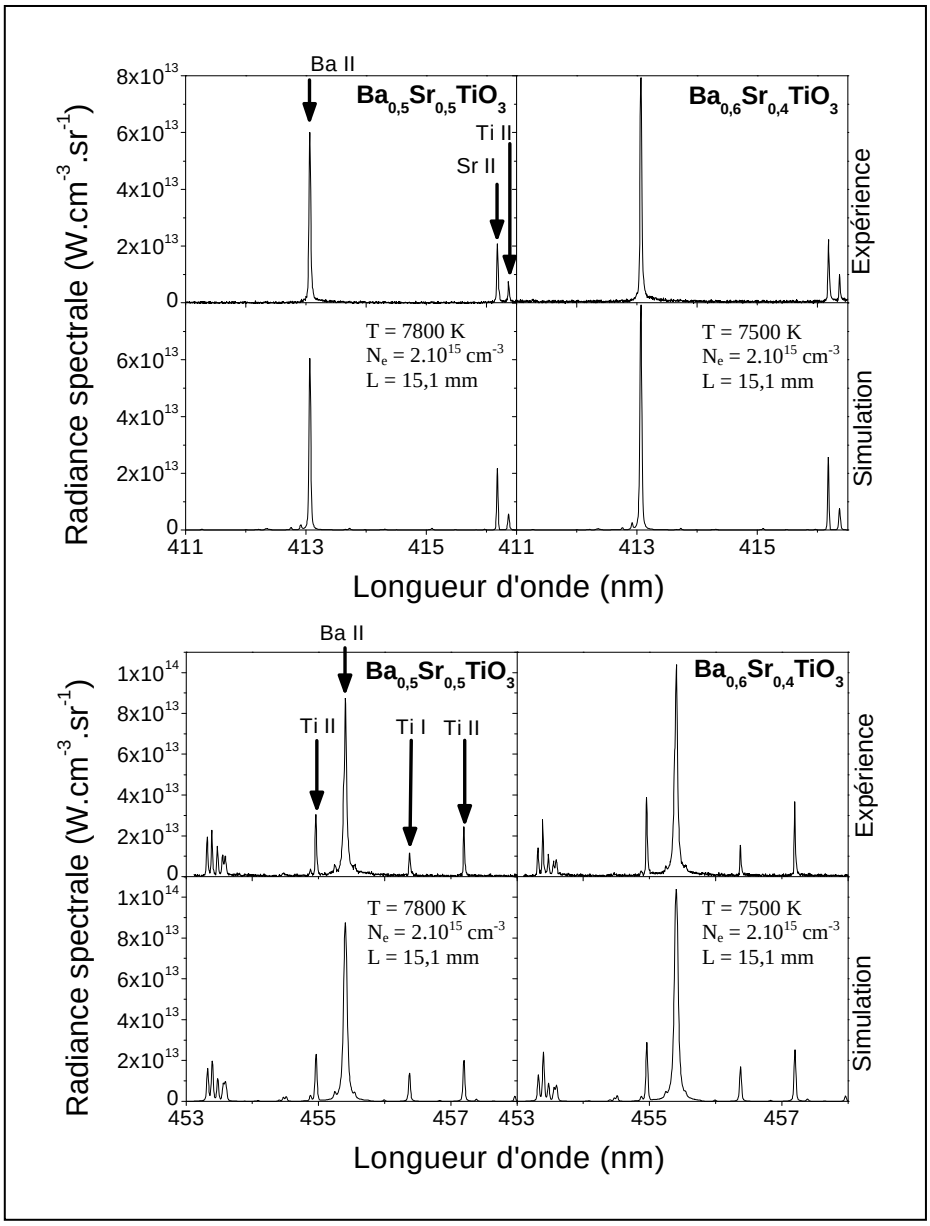

Figure 5.38 : Comparaison des spectres expérimentaux et simulé de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ et $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ à une hauteur Z = 11,7 mm et un délai t = 800 ns, pour une pression de 30 Pa et une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2). Réseau 2400 traits.mm^{-1} et $\Delta\lambda_{app}$ = 25 pm.

La comparaison entre les deux cibles a été poursuivie sur toute la hauteur de développement de la plume et pour un délai de 800 ns. Les distributions longitudinales de la température et de la densité électronique sont représentées sur la Figure 5.39. L'ionisation

semble peu sensible à l'augmentation de strontium, bien que son énergie d'ionisation soit légèrement supérieure à celle du baryum (E_{Sr} = 5,7 eV, E_{Ba} = 5,2 eV). Par contre une augmentation du dopage en strontium conduit à une légère augmentation de la densité électronique, qui pourrait s'expliquer par une plus grande difficulté à ablater le baryum, élément beaucoup plus lourd que le strontium (m_{Sr} = 88 g.mol^{-1}, m_{Ba} = 132 g.mol^{-1}).

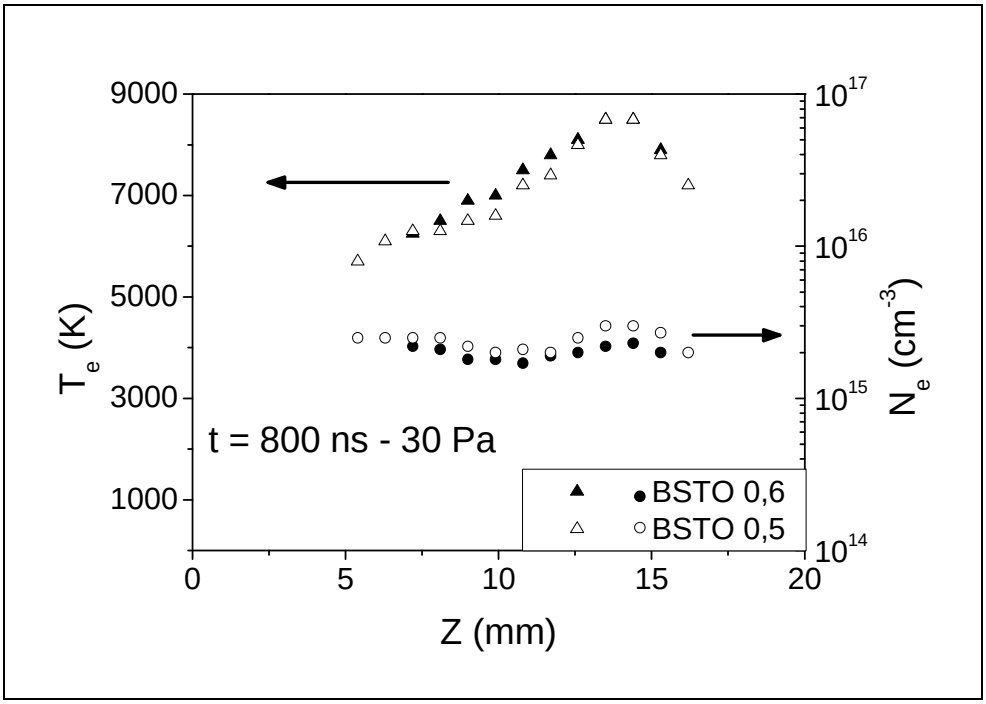

Figure 5.39 : Distribution longitudinale de la température et de la densité électronique pour deux dopages différents du BSTO ($Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$), à t = 800 ns, pour une pression de 30 Pa et une fluence de 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2).

5.3. Quantification de traces d'éléments polluants contenus dans les cibles de BSTO et CCTO

Nos cibles de BSTO 0,6 et de CCTO comportent des traces d'éléments « polluants » comme le calcium et le sodium, respectivement. Ces éléments n'ont pas pu être détectés par TEM ou par analyse par rayons X, car ils se trouvent en concentrations inférieures aux seuils de détection de ces techniques. Seule une analyse spectrale du plasma a pu identifier ces polluants et en mesurer leur concentration. Afin d'avoir la dynamique la plus grande possible, il est nécessaire de choisir des raies ayant de fortes probabilités de transition. Les données spectroscopiques des raies retenues sont listées dans le Tableau 5.14. Nous choisissons de simuler des spectres pour des hauteurs et des délais suffisamment importants afin de ne considérer que des plasmas homogènes. La procédure se fait en deux temps : dans un premier

temps l'ajustement est réalisé en ignorant la présence du polluant, puis la quantification de l'élément polluant est réalisée en ajustant sa concentration.

Tableau 5.14 : Données spectroscopiques des raies de Ca II et Na I observées.

λ_0 (nm)	A_{ul} (x 10^6 s^{-1})	E_l (cm^{-1})		E_u (cm^{-1})	Config. bas		Config. haut	Terme bas		Terme haut	J_l		J_u	g_l		g_u
Ca II 393,366	147	0	-	25414,40	$3p^6 4s$	-	$3p^6 4p$	^2S	-	$^2P°$	1/2	-	3/2	2	-	4
Ca II 396,847	140	0	-	25191,51	$3p^6 4s$	-	$3p^6 4p$	^2S	-	$^2P°$	1/2	-	1/2	2	-	2
Na I 588,995	61,6	0	-	16973,368	$2p^6 3s$	-	$2p^6 3p$	^2S	-	$^2P°$	1/2	-	3/2	2	-	4
Na I 589,592	61,4	0	-	16956,172	$2p^6 3s$	-	$2p^6 3p$	^2S	-	$^2P°$	1/2	-	1/2	2	-	2

La Figure 5.40 donne un exemple de simulation pour la détection de traces de calcium dans le plasma de BSTO, et de sodium dans le CCTO. Les résultats de la simulation donnent de très faibles quantités relatives, de 28 ppm en masse pour le Na et de 0,26 % en masse pour le Ca [111]. Il est à noter que nous voyons ces éléments dans nos cibles, du fait de leur forte probabilité d'émission, mais cela n'interdit pas la présence d'autres éléments, dont la probabilité d'émission est beaucoup trop faible, pour être remarqués. Dans nos conditions de plasma les seuils de détection du Ca et du Na sont typiquement de 10 ppm massique et 50 ppm massique, respectivement.

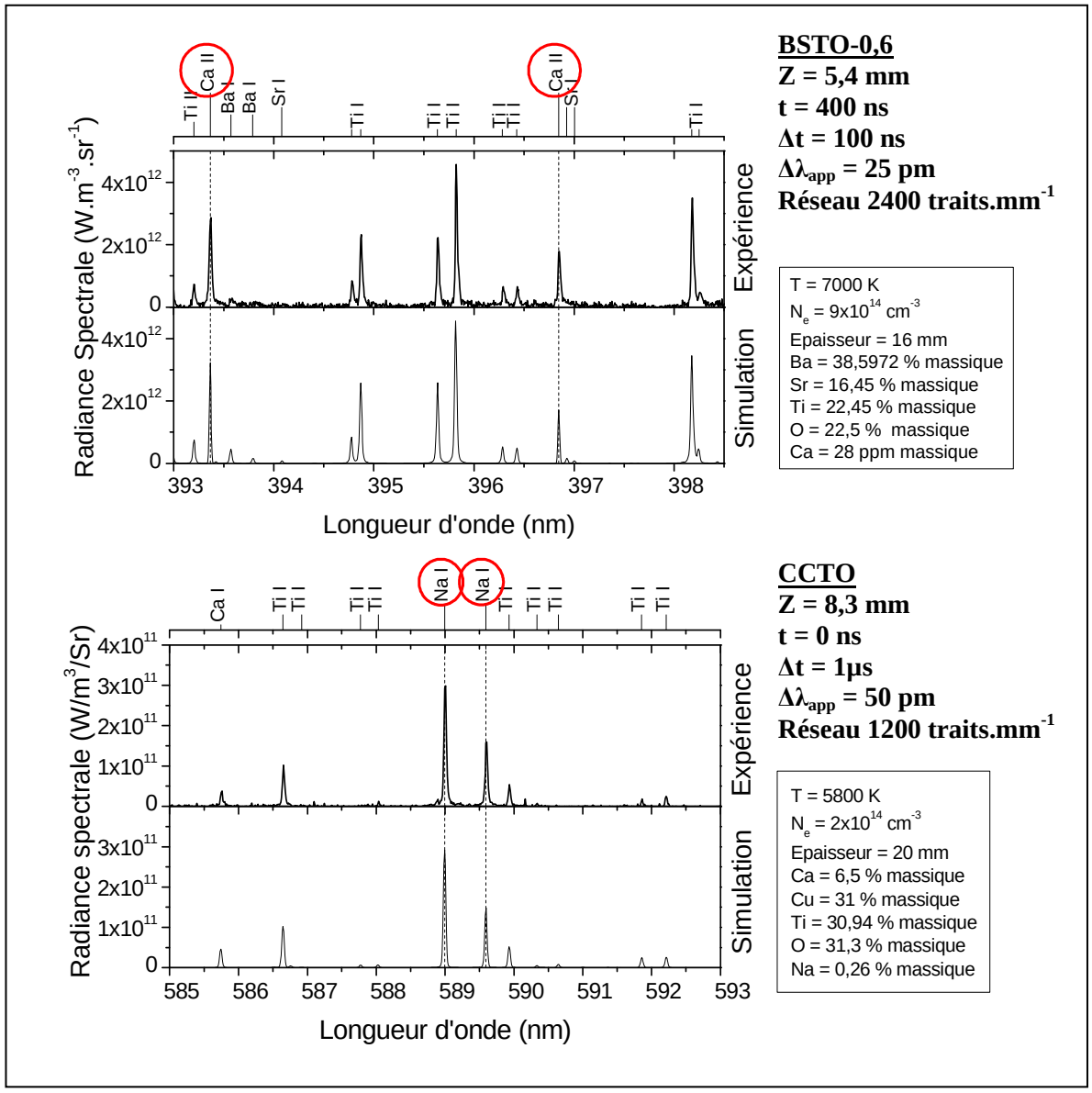

Figure 5.40 : Dosage de Ca et Na en impureté dans les cibles de BSTO-0,6 et CCTO, respectivement. $P(O_2)$ = 20 Pa et F = 2 J.cm^{-2}.

Les sources de pollution peuvent avoir de multiples origines : introduction non désirée d'espèces lors des différentes étapes de fabrication des cibles, pollution de surface des cibles lors des diverses manipulations (polissage notamment), traces résiduelles d'éléments à l'intérieur du bâti provenant d'expériences précédentes, … Une pollution du bâti paraît fort peu probable car aucune paroi ne se trouve à proximité de la plume et aucun autre élément n'a jamais été observé. De même la persistance des raies d'émission des polluants après de grandes séries de tirs nous permet de conclure qu'une pollution de surface peut être écartée et laisse plutôt penser que, dans notre cas, la pollution soit due à une incorporation de ces éléments lors de l'élaboration des cibles.

5.4. Conclusion

Les plasmas d'ablation laser de deux céramiques complexes ont été analysés dans cette étude par imagerie rapide et par spectroscopie. Il ressort de l'analyse par imagerie que les plasmas de CCTO et de BSTO présentent une propagation similaire. Dans nos conditions de pression et de fluence, l'écoulement du plasma est guidé par le modèle de force de viscosité. Nous avons utilisé ce modèle pour déterminer la vitesse initiale et la distance d'arrêt des espèces composant le plasma. Le gaz ambiant a une grande importance sur l'homogénéisation des espèces, sa pression va limiter la distance d'arrêt, sans influencer la vitesse initiale. Nous avons montré que l'ensemble des espèces, que ce soit pour le CCTO ou le BSTO, présente une distance de vol identique. Les mesures de distances d'arrêt en fonction des diverses conditions de fluence et de pression, nous ont permis, en accord avec les travaux de Dyer [95] et de Gonzalo [94], d'avoir une estimation des distances cible/substrat idéales pour obtenir un dépôt homogène. Cette distance d'arrêt dépend fortement de la fluence, cependant nous avons montré que cette dépendance n'était pas la même selon que l'on modifiait la fluence en agissant sur la surface d'impact ou bien sur l'énergie du laser : nos valeurs de distances d'arrêt augmentent lorsque la fluence augmente à surface constante, alors qu'elles sont au contraire insensibles à une variation de fluence à énergie constante. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Dyer.

Nous pouvons comparer sur la Figure 5.41 les distributions longitudinales du CCTO et du BSTO pour trois délais. Cette comparaison ne peut être que qualitative en raison de l'écart de fluence de 1,5 et 1,9 $J.cm^{-2}$ respectivement pour le CCTO et le BSTO. Le comportement de la température et de la densité électronique le long de l'axe de propagation du plasma est sensiblement le même : un front plus chaud aux trois délais et une forte décroissance exponentielle de densité électronique dans les 500 premières nanosecondes. La densité chute rapidement par expansion de la plume de la zone dense 1D à 3D créant le gradient observé ici. Une température élevée dans la tête de plume favorise la présence des ions, ce qui confirme le comportement vu par imagerie. Pour un temps au-delà de 500 ns, comme pour t = 800 ns on observe, aussi bien pour le BSTO que pour le CCTO, une densité électronique pratiquement constante sur la hauteur de la plume, correspondant à une expansion 3D établie.

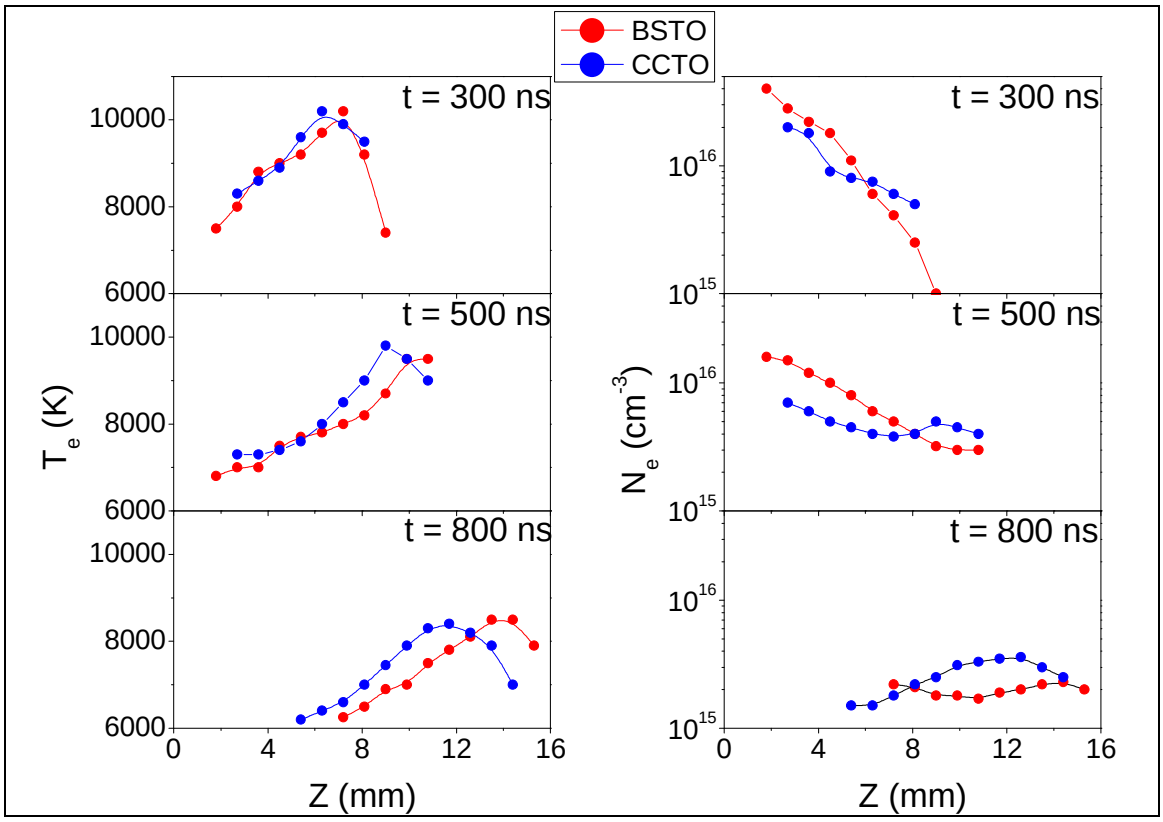

Figure 5.41 : Comparaison des températures et des densités électronique longitudinales du BSTO-0,6 et du CCTO. P(O_2) = 30 Pa, F = 1,9 J.cm^{-2} (S = 3,0 mm^2) pour BSTO et F = 1,5 J.cm^{-2} (S = 2,85 mm^2) pour CCTO.

Nous avons analysé les spectres issus de cibles deux cibles présentant des dopages différents BSTO-0,6 et BSTO-0,5. Nous observons une différence notable dans l'allure des spectres expérimentaux et l'ajustement du code à la composition des cibles permet de reproduire correctement les spectres expérimentaux. Grâce au code LTESpec, il a été possible d'estimer la concentration d'espèces polluantes présentes dans nos cibles en très faibles quantités (quelques 10 ppm).

Conclusion

Conclusion

La miniaturisation des dispositifs électroniques impose aux industriels et aux laboratoires institutionnels une recherche constante dans l'élaboration de nouveaux composés de plus en plus performants. Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'un partenariat entre l'Université de Tours François – Rabelais et la société STMicroelectronics impliquant le Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés (LEMA) au sein du Centre d'Etudes et de Recherches Technologiques en Microélectronique (CERTeM). Une des spécialités du LEMA est l'élaboration de nouvelles structures de céramiques oxydes complexes à propriétés remarquables et leurs dépôts en couches minces par la technique d'ablation laser. Les matériaux que nous avons étudiés sont le CCTO et le BSTO reconnus pour leurs potentialités en tant que "super" matériaux diélectriques. Un grand nombre de diagnostics de matériaux disponibles au laboratoire permettent de caractériser le matériau massif et le film mince déposé. Notre travail a consisté à compléter cet ensemble de diagnostics afin d'apporter de nouvelles informations issues de la phase plasma, étape intermédiaire et transitoire dans l'élaboration du film déposé, dans le but d'améliorer la compréhension de la physique du dépôt.

Nous rappelons dans la suite les principaux résultats de notre étude :

- Dans un premier temps, nous avons mis en place la ligne de spectroscopie optique sur l'ablateur laser du CERTeM, ce qui a permis de réaliser une analyse spectroscopique spatiotemporelle de la plume plasma, ainsi qu'une analyse en imagerie rapide.

- A partir des profils d'imagerie, nous montrons que la plume se développe dans un premier temps et pour de faibles hauteurs dans une seule direction (1D), perpendiculaire à la cible, pour s'expanser ensuite dans les trois dimensions (3D). Nous avons montré, pour des conditions de pression et de fluence typiques de celles de dépôt, que la dynamique d'expansion de la plume plasma pour les deux matériaux est quasi identique. On ne note aucune disparité de composition de la plume malgré une forte différence de masse des composants, notamment pour le BSTO (M_{Ba} = 137,3 g.mol^{-1}, M_{Sr} = 87,6 g.mol^{-1}, M_{Ti} = 47,8 g.mol^{-1}, M_O = 16 g.mol^{-1}). Les espèces du plasma se trouvent dans les proportions de la cible en tous points du plasma et notamment au voisinage du substrat. Ce type de

résultat apparaît intéressant car il permet de suivre les éléments tout au long de leur progression dans la plume et ainsi de vérifier la congruence cible / dépôt.

- Dans nos conditions de relativement faibles fluences et de pressions modérées, le développement de la plume est contraint par des forces de viscosité et son expansion est traduite par une distribution de Maxwell-Boltzmann sur l'ensemble de sa durée de vie. A partir des mesures de distances de vol, nous avons établi les valeurs de distance cible / substrat optimales en fonction de la fluence et de la pression pour un dépôt homogène.

- Les plasmas d'ablation laser sont connus pour être très fortement non uniformes dans le début de leur progression. Afin d'avoir une analyse aussi complète que possible de la phase plasma sur toute son expansion, il est nécessaire de tenir compte de cette inhomogénéité dans la simulation des spectres. Nous avons établi une collaboration avec Jörg Hermann du LP3, concernant la simulation de plasmas non uniformes. Le modèle basé sur la décomposition du plasma en deux zones uniformes : un cœur chaud et dense et une périphérie moins chaude et moins dense, traduit bien les phénomènes observés dans ce type de plasma et notamment les phénomènes de raies inversées.

- Nous avons réalisé une cartographie spatiotemporelle complète des paramètres caractéristiques du plasma (température et densité électronique) par spectroscopie, des tous premiers instants après le tir laser jusqu'à l'extinction du plasma. A partir de cette étude nous constatons que les comportements des deux cibles sont très similaires, les températures d'excitation, les pressions internes du plasma et leurs évolutions sont très proches. De cette étude nous montrons que le plasma devient homogène à partir d'une hauteur relativement faible de quelques millimètres et pour des temps de quelques centaines de nanosecondes. Cette hauteur caractéristique correspond tout à fait à la hauteur observée en imagerie, à partir de laquelle l'expansion du plasma se fait dans les trois dimensions. Ceci a été observé à la fois sur le CCTO (Z = 3,2 mm) et sur le BSTO (Z = 8 mm). En conclusion, il est alors possible d'associer les termes « plasma non uniforme » à « développement 1D » et « plasma uniforme » à « développement 3D ».

Ce travail est le premier au LEMA concernant l'implantation d'un diagnostic optique sur une technique plasma. Il est possible d'ouvrir plusieurs perspectives sur l'utilisation d'un tel diagnostic :

- Il serait intéressant de poursuivre l'analyse de plumes d'ablation laser afin de confronter les résultats issus de la spectroscopie aux propriétés du film déposé et ainsi de réaliser des corrélations entre les conditions d'ablation et les qualités du composant élémentaire ainsi produit (courant de fuite, permittivité pour une capacitance, par exemple).

- Dans le cadre des dépôts multicibles, une analyse *in situ* de la composition des différents plasma "élémentaires" conduisant au dépôt final pourrait identifier l'origine de défauts éventuels, lesquels sont souvent constatés par des analyses de structures réalisées *a posteriori*.

- Les éléments légers, comme l'oxygène contenu dans les céramiques oxydes, sont assez délicats à quantifier par des moyens d'analyse de matériaux. Il serait possible d'appliquer le diagnostic spectroscopique afin de réaliser des mesures de LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) sur l'échantillon (cible ou film) afin de mesurer la concentration relative d'oxygène.

- Le diagnostic spectroscopique peut être étendu à d'autres sources plasmas. Nous avons participé en parallèle à ce travail à l'optimisation d'une source ionique à oxygène placée en appui d'un ablateur laser afin d'améliorer l'oxydation du film déposé. Le pourcentage de dissociation de l'oxygène moléculaire a été déterminé par analyse spectroscopique, pour différentes conditions de pression et d’alimentation de la décharge du canon à ions.

Bibliographie

Bibliographie

[1] H. O. Pierson. *Hanbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and Applications*. New York: Noyes Publications, 1999, 521 p.

[2] G. K. Hubler. Comparison of vacuum deposition techniques. In: D. B. Chrisey and G. K. Hubler (éd.), *Pulsed laser deposition of thin films*. New York: Wiley-interscience, 1994, 648 p.

[3] J. G. Lunney. Pulsed laser deposition of metal and metal multilayer films. *Applied Surface Science*, 1995, 86, 79-85.

[4] E. Irissou, B. L. Drogoff, M. Chaker, and D. Guay. Influence of the expansion dynamics of laser-produced gold plasmas on thin film structure grown in various atmospheres. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94, 4796-4802.

[5] K. L. Saenger. Time-resolved optical emission during laser ablation of Cu, CuO, and high-T_c superconductors: $Bi_{1.7}Sr_{1.3}Ca_2Cu_3O_x$ and $Y_1Ba_{1.7}Cu_{2.7}O_y$. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66, 4435-4440.

[6] C. B. Collins and F. Davanloo. Noncrystalline carbon films with the bonding and properies of diamond. In: D. B. Chrisey and G. K. Hubler (éd.), *Pulsed laser deposition of thin films*. New York: Wiley-interscience, 1994, 648 p.

[7] T.-F. Tseng, M.-H. Yeh, K.-S. Liu, and I. N. Lin. Effects of ambient gas pressure on (1 - x) SrTiO[sub 3]-xBaTiO[sub 3] films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80, 4984-4989.

[8] B. Yang, S. Aggarwal, A. M. Dhote, T. K. Song, R. Ramesh, and J. S. Lee. $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3/Pb(Nb_{0.04}Zr_{0.28}Ti_{0.68})O_3/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ thin film heterostructures on Si using TiN/Pt conducting barrier. *Applied Physics Letters*, 1997, 71, 356-358.

[9] D. H. Lowndes, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton, and C. M. Rouleau. Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition. *Science*, 1996, 273, 898-903.

[10] M. Tachiki, M. Noda, K. Yamada, and T. Kobayashi. $SrTiO_3$ films epitaxially grown by eclipse pulsed laser deposition and their electrical characterization. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83, 5351-5357.

[11] Z. Trajanovic, S. Choopun, R. P. Sharma, and T. Venkatesan. Stoichiometry and thickness variation of YBa[sub 2]Cu[sub 3]O[sub 7 - x] in pulsed laser deposition with a shadow mask. *Applied Physics Letters*, 1997, 70, 3461-3463.

[12] A. Marcu, C. Grigoriu, W. Jiang, and K. Yatsui. Pulsed laser deposition of YBCO thin films in a shadow mask configuration. *Thin Solid Films*, 2000, 360, 166-172.

[13] Y.-C. Fan, A. G. Fitzgerald, B. E. Storey, H.-C. Xu, and F. H. Hubbard. The preparation of smooth and particle-free $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting films by laser ablated plasma plume collision deposition. *Physica C: Superconductivity*, 1997, 282-287, 601-602.

[14] R. Bodeux. *Rôle des interfaces sur les propriétés diélectriques de condensateurs à base de CCTO déposé par PLD*. Thèse de l'Université François - Rabelais, juin 2009.

[15] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide. *Science*, 2001, 293, 673-676.

[16] R. N. P. Choudhary and U. Bhunia. Structural, dielectric and electrical properties of $ACu_3Ti_4O_{12}$ (A = Ca, Sr and Ba). *Journal of Materials Science*, 2002, 37, 5177-5182.

[17] V. Brizé, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, and F. Gervais. Grain size effects on the dielectric constant of CaCu3Ti4O12 ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 129, 135-138.

[18] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68, 2916-2921.

[19] P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven. Ferroelectric properties and fatigue of PbZr[sub 0.51]Ti[sub 0.49]O[sub 3] thin films of varying thickness: Blocking layer model. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76, 2405-2413.

[20] H. Bouyanfif, J. Wolfman, M. E. Marssi, Y. Yuzyuk, R. Bodeux, M. Gervais, and F. Gervais. Combinatorial (Ba,Sr)TiO[sub 3] thin film growth: X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106, 034108.

[21] C. Basceri, S. K. Streiffer, A. I. Kingon, and R. Waser. The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba,Sr)TiO[sub 3] thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82, 2497-2504.

[22] D. O'Neill, G. Catalan, F. Porras, R. M. Bowman, and J. M. Gregg. Thin film ferroelectrics for capacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1998, 9, 199-205.

[23] G. Bekefi, C. Deutsch, and B. Yaakobi. Spectroscopic diagnostics of laser plasmas. In (éd.), *Principles of laser plasmas*. New York: Wiley, 1976, 549-641 p.

[24] H. R. Griem. *Plasma Spectroscopy*. New York, 1964, 580 p.

[25] McWhirter. Spectral intensities. In: R. H. Huddlestone and S. L. Leonard (éd.), *Plasma Diagnostic Techniques*. New York: Academic Press, 1965.

[26] H. W. Drawin. Validity conditions for local thermodynamic equilibrium. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1969, 228, 99-119.

[27] H. Zwiker. Evaluation of plasma parameters in optically thick plasmas. In (éd.), *Plasma Diagnostics*. New York: John Willey and Sons, 1968, 214-249 p.

[28] I. S. Fishman, G. G. Il'in, and M. K. Salakhov. Spectroscopic diagnostics of a strongly inhomogeneous optically thick plasma. Part 1. The formation of asymmetric self-reversed emission and absorption lines: determination of electron impact half-width and electron concentration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1995, 50, 947-959.

[29] W. Martin and W. Wiese. Atomic Spectroscopy. In (éd.), *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Woodbury, NY: AIP Press, 2006, 175-198 p.

[30] G. Traving. Line broadening and line shift. In (éd.), *Plasma diagnostics*. Amsterdam: North-Holland Pub. Co, 1968, 66-134 p.

[31] N. Bonifaci. Application de la spectroscopie d'émission à l'étude des décharges électriques dans les milieux denses. In: PU Saint-Etienne (éd.), *Plasmas froids - Systèmes et procédés*. Saint-Etienne: 2008, 51-84 p.

[32] I. B. Gornushkin, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, and J. D. Winefordner. Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1999, 54, 1207-1217.

[33] H. R. Griem. *Spectral line broadening by plasmas*. New York, 1974, 408 p.

[34] N. Konjevic. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications. *Physics Reports*, 1999, 316, 339-401.

[35] I. B. Gornushkin, J. M. Azano, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, and J. D. Winefordner. Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta part B*, 1999, 54, 491-503.

[36] H. C. Liu, X. L. Mao, J. H. Yoo, and R. E. Russo. Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon. *Spectrochimica Acta part B*, 1999, 54, 1607-1624.

[37] H. Bartels. Über Linienemission aus inhomogener Schicht I. Teil. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1949, 125, 597-614.

[38] H. Bartels. über Linienemission aus inhomogener Schicht. II. Teil. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1949, 126, 108-140.

[39] H. Bartels. Der Einfluß erzwungener übergänge und starker kontinuierlicher Emission auf die Linienkontur bei inhomogener Schicht. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1953, 136, 411-440.

[40] R. D. Cowan and G. H. Dieke. Self-absorption of spectral line. *Reviews of Modern Physics*, 1948, 20, 418-455.

[41] D. Karabourniotis. Plasma temperature determination from the maximum intensity of a symmetric self-reversed line. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1983, 16, 1267-1281.

[42] D. Karabourniotis, M. Ribiere, and B. G. Cheron. Impact of ion-quasistatic broadening on the determination of the electron density in a laser-induced plasma from line self-reversal. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42, 105202.

[43] D. Karabourniotis, M. Ribiere, and B. G. Cheron. Electron temperature and density determination in a nonequilibrium laser induced plasma by means of self-reversed-line spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2008, 93, 041501-3.

[44] D. Karabourniotis and J. J. Damelincourt. Pressure determination of mercury discharges from self-reversed spectral lines. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53, 2965-2970.

[45] D. Karabourniotis, C. Karras, M. Drakakis, and J. J. Damelincourt. Plasma temperature determination from the total intensity of a self-reversed spectral line. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53, 7259-7264.

[46] I. S. Fishman, G. G. Il'in, and M. K. Salakhov. Spectroscopic diagnostics of a strongly inhomogeneous optically thick plasma. Part 2. Determination of atom concentration and variations of different physical values in the plasma cross-section using asymmetric self-reversed emission and absorption lines. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1995, 50, 1165-1178.

[47] I. B. Gornushkin, N. Omenetto, B. W. Smith, and J. D. Winefordner. Determination of the maximum temperature at the center of an optically thick laser-induced plasma using self-reversed spectral lines. *applied spectroscopy*, 2004, 58, 1023-1031.

[48] I. B. Gornushkin, C. L. Stevenson, B. W. Smith, N. Omenetto, and J. D. Winefordner. Modeling an inhomogeneous optically thick laser induced plasma: a simplified theoretical approach. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56, 1769-1785.

[49] J. Hermann and C. Dutouquet. Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91, 10188-10193.

[50] NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5). Y. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and N. A. Team, http://physics.nist.gov/asd3, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2008

[51] Atomic Line Data. R. L. Kurucz and B. Bell, Kurucz CD-ROM No. 23, http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html, Cambridge, Mass.: Smithsonian Astrophysical Observatory, 1995

[52] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, and D. Hong. Diagnostics of the early phase of an utlraviolet laser induced plasma by spectral line considering self-absorption. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83, 691-696.

[53] B. Omar, A. Wierling, S. Gunter, and G. Ropke. Analysing brilliance spectra of a laser-induced carbon plasma. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 2006, 39, 4731-4737.

[54] S. Sorge, A. Wierling, G. Ropke, W. Theobald, R. Sauerbrey, and T. Wilhein. Diagnostics of a laser-induced dense plasma by hydrogen-like carbon spectra. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2000, 33, 2983-3000.

[55] T. Fujimoto. *Plasma Spectroscopy*. Oxford: Clarendon Press, 2004, 300 p.

[56] C. S. Aké, R. S. d. Castro, H. Sobral, and M. Villagràn-Muniz. Plume dynamics of cross-beam pulsed-laser ablation of graphite. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100, 1-6.

[57] L. J. Radziemski. Review of Selected Analytical Applications of Laser Plasmas and Laser Ablation, 1987-1994. *Microchemical Journal*, 1994, 50, 218-234.

[58] A. Thum-Jaeger, B. K. Sinha, and K. P. Rohr. Time of flight measurements on ion-velocity distribution and anisotropy of ion temperatures in laser plasmas. *Physical Review E*, 2000, 63.

[59] C. Vivien. *Etude des plasmas produits par laser pour l'élaboration de couches minces par ablation laser réactive*. Thèse de l'Université d'Orléans, Décembre 1998.

[60] C. Germain. *Etude du panache créé lors de l'interaction entre le faisceau d'un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces*. Thèse de l'Université de Limoges, 1993.

[61] J.-C. Orlianges. *Optimisation du depôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tetraedrique amorphe pur et dopé ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF*. Thèse de l'Université de Limoges, Novembre 2003.

[62] P. W. Erdman and E. C. Zipf. Excitation of the OI (3s $^5S^0$--3p ^5P; lambda 7774 Å) multiplet by electron impact on O_2. *The Journal of Chemical Physics*, 1987, 87, 4540-4545.

[63] G. A. Germany, R. J. Anderson, and G. J. Salamo. Electron impact excitation of the 3p(^{5}P) state of atomic oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89, 1999-2002.

[64] V. Hrachová and A. Kanka. Study of the admixture influence on the oxygen spectra properties. *Vacuum*, 1997, 48, 689-692.

[65] T. Jaffke, M. Meinke, R. Hashemi, L. G. Christophorou, and E. Illenberger. Dissociative electron attachment to singlet oxygen. *Chemical Physics Letters*, 1992, 193, 62-68.

[66] P. C. Cosby. Electron-impact dissociation of oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98, 9560-9569.

[67] M. R. Predtechensky, A. N. Smal, B. A. Kolesov, and V. P. Ivanov. Oxygen transfer ways for the laser deposition in-situ of the oxide HTSC films. *Applied Superconductivity*, 1993, 1, 2005-2010.

[68] X. Y. Chen, S. B. Xiong, Z. S. Sha, and Z. G. Liu. The interaction of ambient background gas with a plume formed in pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 1997, 115, 279-284.

[69] D. Dellasega, A. Facibeni, F. Di Fonzo, V. Russo, C. Conti, C. Ducati, C. S. Casari, A. Li Bassi, and C. E. Bottani. Nanostructured high valence silver oxide produced by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 2009, 255, 5248-5251.

[70] W. Pietsch. Effect of Knudsen-layer formation on the initial expansion and angular distribution of a laser-produced copper plasma at reduced pressure of air. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79, 1250-1257.

[71] J. C. S. Kools, T. S. Baller, S. T. De Zwart, and J. Dieleman. Gas flow dynamics in laser ablation deposition. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71, 4547-4556.

[72] J. C. S. Kools, E. van de Riet, and J. Dieleman. A simple formalism for the prediction of angular distributions in laser ablation deposition. *Applied Surface Science*, 1993, 69, 133-139.

[73] I. Konomi, T. Motohiro, and T. Asaoka. Angular distribution of atoms ejected by laser ablation of different metals. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106, 013107-8.

[74] S. Lafane, T. Kerdja, S. Abdelli-Messaci, S. Malek, and M. Maaza. Laser-induced plasma study by fast imaging for Sm1−xNdxNiO3 thin film deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2009, 98, 375-383.

[75] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, S. Lafane, and S. Malek. Fast Imaging of Laser-induced Plasma Emission from a ZnO Target. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64, 968-973.

[76] J. Hermann, A. L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, M. L. De Giorgi, A. Perrone, A. Luches, and I. N. Mihailescu. Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77, 2928-2936.

[77] R. Kelly and R. W. Dreyfus. Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with Knudsen-layer formation taken into account. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1988, 32, 341-348.

[78] R. Kelly and R. W. Dreyfus. On the effect of Knudsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption. *Surface Science*, 1988, 198, 263-276.

[79] D. B. Geohegan. Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high-Tc superconductor film growth. *Thin Solid Films*, 1992, 220, 138-145.

[80] R. K. Singh, A. Kumar, B. G. Patel, and K. P. Subramanian. Role of ambient gas and laser fluence in governing the dynamics of the plasma plumes produced by laser blow off of LiF--C thin film. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101, 103301-9.

[81] S. Canulescu, E. L. Papadopoulou, D. Anglos, T. Lippert, C. W. Schneider, and A. Wokaun. Mechanisms of the laser plume expansion during the ablation of LiMn[sub 2]O[sub 4]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105, 063107-11.

[82] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, and A. DeGiacomo. Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59, 271-289.

[83] M. J. Montenegro, C. Clerc, T. Lippert, S. Müller, P. R. Willmott, A. Weidenkaff, and A. Wokaun. Analysis of the plasma produced by pulsed reactive crossed-beam laser ablation of $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$. *Applied Surface Science*, 2003, 208-209, 45-51.

[84] T. Gibert, B. Dubreuil, M. F. Barthe, and J. L. Debrun. Investigation of laser sputtering of iron at low fluence using resonance ionization mass spectrometry. *Journal of Applied Physics*, 1993, 74, 3506-3513.

[85] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, and O. F. Bobrenok. Double layer effects in laser-ablation plasma plumes. *Physical Review E*, 2000, 62, 5624.

[86] Y. Franghiadakis, C. Fotakis, and P. Tzanetakis. Energy distribution of ions produced by excimer-laser ablation of solid and molten targets. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1999, 68, 391-397.

[87] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, and A. C. Gaeris. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93, 2380-2388.

[88] F. Kokai, K. Takahashi, K. Shimizu, and M. Yudasaka. Shadowgraphic and emission imaging spectroscopic studies of the laser ablation of graphite in an Ar gas atmosphere. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1999, 69, S223-S227.

[89] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. New York: Academic press, 1966, 464 p.

[90] J. Neamtu, I. N. Mihailescu, C. Ristoscu, and J. Hermann. Theoretical modelling of phenomena in the pulsed-laser deposition process: Application to Ti targets ablation in low-pressure N[sub 2]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86, 6096-6106.

[91] J. C. S. Kools. Monte Carlo simulations of the transport of laser-ablated atoms in a diluted gas. *Journal of Applied Physics*, 1993, 74, 6401-6406.

[92] B. Angleraud. *Etude de l'ablation laser de cible de nitrure de bore ; application à la réalisation de couches minces*. Thèse de l'Université de Limoge,

[93] D. B. Geohegan. Fast intensified-CCD photography of YBa[sub 2]Cu[sub 3]O[sub 7 - x] laser ablation in vacuum and ambient oxygen. *Applied Physics Letters*, 1992, 60, 2732-2734.

[94] J. Gonzalo, R. Gómez San Román, J. Perrière, C. N. Afonso, and R. Pérez Casero. Pressure effects during pulsed-laser deposition of barium titanate thin films. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1998, 66, 487-491.

[95] P. E. Dyer, A. Issa, and P. H. Key. An investigation of laser ablation and deposition of Y-Ba-Cu-O in an oxygen environment. *Applied Surface Science*, 1990, 46, 89-95.

[96] H. S. Kwok, H. S. Kim, D. H. Kim, W. P. Shen, X. W. Sun, and R. F. Xiao. Correlation between plasma dynamics and thin film properties in pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 1997, 109-110, 595-600.

[97] J. A. Aguilera and C. Aragón. Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62, 378-385.

[98] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, and N. Omenetto. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65, 86-95.

[99] M. Capitelli, F. Capitelli, and A. Eletskii. Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta part B*, 2000, 55, 559-574.

[100] C. Aragón and J. A. Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63, 893-916.

[101] V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, and A. Palucci. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56, 807-820.

[102] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta part B*, 2002, 57, 339-353.

[103] M. S. Dimitrijevic and S. Sahal-Bréchot. Stark broadening of Ca II spectral lines. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1993, 49, 157-164.

[104] J. F. Baur and J. Cooper. A shock tube study of line broadening in a temperature range of 6100 to 8300 K. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1976, 17, 311-322.

[105] N. Konjevic, A. Lesage, J. R. Fuhr, and W. L. Wiese. Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, 31, 819-927.

[106] K. H. Song and X. Xu. Mechanisms of absorption in pulsed excimer laser-induced plasma. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1997, 65, 477-485.

[107] S. S. Harilal. Influence of spot size on propagation dynamics of laser-produced tin plasma. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102, 123306-6.

[108] M. A. Shannon, X. L. Mao, A. Fernandez, W.-T. Chan, and R. E. Russo. Laser Ablation Mass Removal versus Incident Power Density during Solid Sampling for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 1995, 67, 4522-4529.

[109] M. S. Dimitrijević and S. Sahal-Bréchot. Stark broadening of Ba I and Ba II spectral lines. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, 1997, 122, 163-166.

[110] M. A. Gigosos, M. Á. González, and N. Konjevi. On the Stark broadening of Sr^{+} and Ba^{+} resonance lines in ultracold neutral plasmas. *The European Physical Journal D*, 2006, 40, 57-63.

[111] J.-F. Lagrange, J. Hermann, J. Wolfman, and O. Motret. Dynamical plasma study during $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ pulsed laser deposition by local thermodynamic equilibrium modelling. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43, 285202.

Annexes

Annexes : liste de publications issues du travail de thèse

Les références en gras sont données sur les pages suivantes

PUBLICATION

2010 **J.-F. Lagrange, J. Hermann, J. Wolfman, O. Motret. *"Dynamical plasma study during $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ pulsed laser deposition by local thermodynamic equilibrium modelling"*. J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 285202 (2010)**.

PROCEEDINGS

2010 **J.-F. Lagrange, J. Hermann, J. Wolfman, O. Motret. *"Etude et dynamique d'un panache d'ablation laser par spectroscopie optique et imagerie rapide"*. CNR-IUT, Angers (2010).**

2009 **J.-F. Lagrange, J. Hermann, O. Motret. *"Early phase diagnostics of CaCu3Ti4O12 pulsed laser plasma"*. 19th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-19), Bochum, Allemagne (2009).**

POSTERS

2010 J. Sakai, K. Yellareddy, J.-F. Lagrange, O. Motret, J. Wolfman. *"Ion Beam Assisted Pulsed Laser Deposition of Ba0.6Sr0.4Ti0.7Zr0.3O3 Films on Pt-coated Si substrates"*. 17th International Workshop on Oxide Electronics (WOE17), Awaji, Japon (2010).

J.-F. Lagrange, J. Hermann, J. Wolfman, O. Motret. *"Etude et dynamique d'un panache d'ablation laser par spectroscopie optique et imagerie rapide"*. CNR-IUT, Angers (2010).

2009 J.-F. Lagrange, J. Hermann, O. Motret. *"Early phase diagnostics of CaCu3Ti4O12 pulsed laser plasma"*. 19th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-19), Bochum, Allemagne (2009).

J.-F. Lagrange, J. Hermann, O. Motret. *"Local Thermodynamic Equilibrium plasma modeling applied to pulsed laser deposition of $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ and $La_{0.9}Sr_{1.1}NiO_4$ films"*. 17th International Colloquium on Plasma Processes (CIP'09), Marseille (2009).

2008 J.-F. Lagrange, O. Motret. *"Influence d'un shadow mask sur le plasma d'ablation laser et sur la formation de gouttelettes pour les* dépôts de $CaCu_3Ti_4O_{12}$*"*. 11èmes Journées de la Matière Condensée (JMC11), Strasbourg (2008).

J.-F. Lagrange, J. Hermann, O. Motret. *"Caractérisation spectroscopique d'une plume d'ablation laser de $CaCu_3Ti_4O_{12}$"*. Xème congrès de la Division Plasmas de la SFP. Paris (2008).

J.-F. Lagrange, J. Hermann, J. Wolfman, O. Motret J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 285202 (2010)

IOP PUBLISHING JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS
J. Phys. D: Appl. Phys. **43** (2010) 285202 (6pp) doi:10.1088/0022-3727/43/28/285202

Dynamical plasma study during $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ pulsed laser deposition by local thermodynamic equilibrium modelling

J F Lagrange[1], J Hermann[2], J Wolfman[1] and O Motret[1]

[1] Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés (LEMA), UMR 6157 CNRS-CEA, Université François Rabelais de Tours, Faculté des Sciences & Techniques, Parc Grandmont - bât. E–37200 Tours, France
[2] Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (LP3), UMR 6182 CNRS, Université Aix-Marseille II, 163 Avenue de luminy, C. 917-13288 Marseille, France

Received 30 March 2010, in final form 20 May 2010
Published 28 June 2010
Online at stacks.iop.org/JPhysD/43/285202

Abstract
We performed space- and time-resolved plasma diagnostics during pulsed laser deposition of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) and $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BSTO) thin films. A KrF excimer laser irradiation at 248 nm with 25 ns pulse duration irradiates targets with a fluence varying from 1 to 2 J cm^{-2} under an oxygen pressure varying from 5 to 30 Pa. The plasma is shown to be optically thick and strongly non-uniform during the early expansion stage and the resonance lines Ca II 393 and 396 nm are strongly self-reversed during this time. Plasma temperature, electron density and relative elemental concentrations were obtained by comparing the experimental emission spectra with the spectral radiance computed for a non-uniform plasma in local thermal equilibrium. In this way, it was possible to evaluate very low concentrations of pollutants present in irradiated samples.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

In order to drastically reduce more and more the space taken up by electronic components in mobile technology, and in particular by capacitor components, many studies have been undertaken on new oxide ceramic structures with very high dielectric constants (high-K materials) such as CCTO or BSTO, and on the transfer of their properties from bulk structure to thin film. Several techniques of thin film deposition have been developed during the last 20 years such as physical vapour deposition (PVD), chemical vapour deposition (CVD) or pulse laser deposition (PLD). Among these techniques, PLD presents the advantage of epitaxial growth of films congruent with the target. Elsewhere PLD is suitable for exploratory studies, due to its good deposition thickness control which also allows for a quick test of new component structures.

Information about deposited film structures is obtained by *ex situ* analytical techniques such as x-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) or impedance spectroscopy. In addition the spectroscopic study of plasma, which is the transient stage of thin film deposition, may provide interesting *in situ* information, such as species spreading and densities, plasma temperature or spatial development of the plume. The information can be correlated with the produced film analysis, in order to optimize the deposition process. Thanks to optical emission spectroscopy, it is possible to detect the presence of very weak quantities of pollutant species (a few tens of parts per million) which may badly affect film properties.

Laser-induced plasmas are known to be non-uniform. These plasmas show strong temperature and density gradients, which affect the shape of line profiles, leading to the so-called self-reversed lines. Self-reversed lines were studied in many works [1–7], they allow one to estimate key parameters of the plasma, as electronic density or gas temperature. On the one hand, most studies have been conducted on metallic

 © 2010 IOP Publishing Ltd Printed in the UK & the USA

targets generating plasmas composed of single species, and in these cases only self-reversed lines were taken into account for plasma simulation [5, 8–11]. In that case, the non-uniformity of the plasma was taken into account either by considering gradients of temperature and density from the core to the periphery or by modelling the plasma in many concentric and uniform layers. On the other hand, for multi-component targets all species have to be taken into account in the calculated spectra in order to obtain a correct plasma simulation.

In this work, investigation by optical emission spectroscopy has been done on CCTO and BSTO ablated at moderate fluence. Moreover, plume speed was given by imaging during plasma expansion. The simulation used in this study was based on a non-uniform LTE plasma and calculated for the spectral radiance in the whole UV–visible–NIR range [12]. Computation of spectra was used for plasma characterization, in particular for some ionic species whose profile shows self-reversion. This model was also efficient for pollutant species identifications and their concentration estimations.

2. Experimental set-up

Ablation of oxide ceramic samples is performed using a KrF excimer laser (GSI Lumonics, model M888) that was operated at a wavelength of 248 nm at a repetition rate of 10 Hz. The laser generated pulses of 25 ns duration and a maximum energy of 850 mJ. After focusing with a UV fused silica lens of 320 mm focal length to a spot of about 3.3 mm^2 diameter, a fluence ranging from 1 to 2 J cm^{-2} was incident on the sample's surface. The samples were placed in a vacuum chamber of a residual pressure of about 1×10^{-6} Pa. During the experiments, the chamber was filled with oxygen at a pressure that was varied from 5 to 30 Pa. The samples were continuously translated in order to avoid deep drilling. Spectral acquisition was done via two lenses (see figure 1) forming a 1 : 3 image of the plasma onto an aligned and ordered bundle of 37 UV–visible optical fibres fixed on an XZ motorized stage. The bundle is set up on the entrance slit of an imaging spectrometer (Acton, model SP750i, 750 mm focal length). Spectra were recorded with two diffraction gratings of 2400 lines mm^{-1} or 1200 lines mm^{-1}, with a spectral resolution at full width at half maximum (FWHM) of 25 pm and 47 pm, respectively, at 498 nm, with an entrance slit of 30 μm. As the diameter of each optical fibre is 200 μm and taking into account the magnification, the average plasma scanning resolution is 660 μm. An intensified charge-coupled device (ICCD) camera (Princeton Instruments, model PIMAX2, 1024 $\times$ 1024 pixels of 12.8 μm pixel size) is mounted on the output of the spectrometer and operates in time-gated mode. The camera is synchronized using the laser trigger-output signal. For delays with respect to the laser pulse up to 500 ns, the emission spectrum was recorded with a gate width of 10 ns to follow fast plasma propagation with a high temporal resolution. Plasma propagation was imaged with the previous camera equipped with the UV–visible lens (Pentax, model B7838-UV).

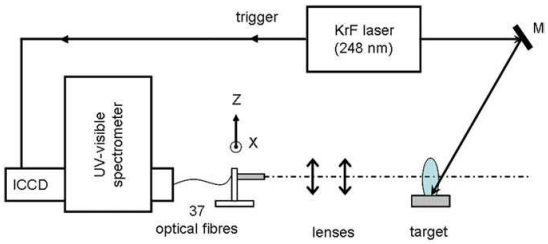

Figure 1. Experimental set-up.

3. Simulation model

The plasma generated by the laser ablation of the target material presents strong density and temperature gradients, in particular during its early expansion stage. In addition, according to the large plasma density, self-absorption plays a significant role and the so-called self-reversed resonance lines characterize the plasma emission. A good approximation to describe this behaviour is to consider a plasma divided into two uniform zones: a core of high temperature and density and a surrounding peripheral zone at lower temperature and density. In that case, the spectral radiance obtained by integrating the radiation transport equation is given by [5]

$$B(\lambda, T_1, T_2) = U_1(\lambda, T_1)(1 - \mathrm{e}^{-\alpha_1(\lambda,T_1)L_1})\mathrm{e}^{-\alpha_2(\lambda,T_2)L_2} + U_2(\lambda, T_2)(1 - \mathrm{e}^{-\alpha_2(\lambda,T_2)L_2}), \quad (1)$$

where the subscripts '1' and '2' indicate the values corresponding to the core and the periphery of the plasma, respectively, T is the plasma temperature and L is the dimension of the plasma zone in the observation direction. The blackbody spectral radiance is given by Planck's law:

$$U(\lambda, T) = \left(\frac{2hc^2}{\lambda^5}\right)\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (2)$$

and the absorption coefficient is determined by

$$\alpha(\lambda, T) = \pi r_0 \lambda^2 f_{\mathrm{lu}} n_l P(\lambda_0, \lambda)\left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right)\right]. \quad (3)$$

Here, r_0 is the classical electron radius, h is Planck's constant, c is the vacuum light velocity, f_{lu} is the absorption oscillator strength and n_l is the lower level population density of the transition and $P(\lambda_0, \lambda)$ is the normalized Voigt profile centred on λ_0.

In equation (1), the first term corresponds to the radiation from the core region, which may be re- absorbed by the peripheral region. The second term is relative to photons emitted from the peripheral zone.

Three successive stages can be distinguished to describe the dynamics of the laser-produced plasma:

- For short delay times (a few nanoseconds), density and temperature gradients are very strong: the plasma core is very dense and hot with a large optical thickness leading to a blackbody-like emission spectrum. This core is surrounded by a colder and mainly absorbing peripheral thin region.

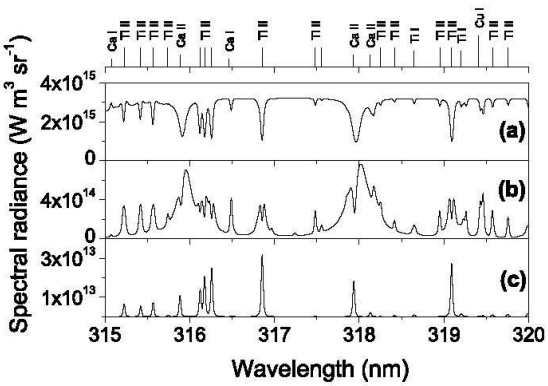

Figure 2. Plasma parameter adjustments for three typical behaviours of CCTO PLD plasma.

Table 1. Plasma parameters from simulated spectra of figure 2.

Spectrum	T_1 (K)	T_2 (K)	N_{e1} (cm^{-3})	N_{e2} (cm^{-3})	Thickness (mm)
(a)	18 000	12 000	5×10^{18}	1×10^{17}	$L_1 = L_2 = 1$
(b)	12 000	8 000	2×10^{17}	5×10^{16}	$L_1 = L_2 = 1$
(c)	8 000	—	2×10^{15}	—	$L = 2$

- After the plume expansion during a time of a few tens of nanoseconds, the optical thickness of the plasma diminishes, and the emission spectrum is well described by equation (1) that takes into account the spatial gradients of plasma temperature and density.
- For a longer time (over several hundred nanoseconds), the density and temperature gradients are reduced and the plasma can be approximated by a unique uniform zone:

$$B(\lambda, T) = U(\lambda, T)(1 - e^{-\alpha(\lambda,T)L}). \quad (4)$$

Figure 2 presents three simulated spectra of CCTO plume corresponding to the three typical behaviours detailed above:

(a) absorption profile shapes over a global blackbody-like spectrum appearance, simulated by two uniform zones,
(b) a non-uniform plasma simulated by two uniform zones and
(c) a uniform plasma.

Parameters used, to build those spectra, are listed in table 1. We can note that the spectral shape is strongly dependent on plasma parameters, which makes easier estimation of plasma characteristics.

4. Experimental results

4.1. Space and time behaviour of CCTO panache

Fast imaging was used to characterize the expansion dynamics of the plume. Figure 3 presents images recorded with a fluence of 1.1 J cm^{-2} at different times after laser impact with an exposure time of 50 ns. The initial speed was estimated at about 1.2×10^4 m s^{-1}, a value in good agreement with other works done under comparable experimental conditions [13, 14]. No speed difference was observed either in terms of mass or between atoms and ions of considered element. These behaviours can be attributed to the low atomic mass difference between titanium and calcium and to the low charge of space generated by our plasmas at low fluence, respectively.

For a pertinent plasma characterization it is necessary to choose a narrow spectral range including atomic and ionic species. Mainly produced in colder zones, atomic species are relevant indicators of peripheral zone, whereas ionic species qualify hotter zone as it can be in the core plume region.

For our experimental conditions, spectra show neutral and singly charged species. Molecular spectra of TiO were detected, but without sufficient intensity for a spectroscopic study. The spectral window 393–398 nm contains Ti I lines and Ca II lines, and was retained as the spectral range for analysis. In addition, the observed Ca II lines are especially interesting for their large Stark widths, useful for electronic density estimations from both regions. Atomic data for lines present in the studied spectral range are listed in table 2.

Two experimental spectra were recorded, one at early time close to the sample's surface (100 ns, 0.7 mm) and the other at mean time with higher z-position (390 ns, 4 mm), and their associated simulated spectra were presented in figures 4 and 5, respectively, with their associated simulation parameters in tables 3 and 4, respectively. Plasma thicknesses were estimated according to panache imaging measurements. At short delay time (figure 4(a)), plasma has a behaviour close to a hot blackbody surrounded by a colder peripheral zone, it was well simulated by considering two uniform zones (figure 4(b)). Mainly from a specific study of Ca II line profiles, it was quite easy to estimate core parameters (L_1, N_{e1}, T_1) and peripheral parameters (L_2, N_{e2}, T_2) by an adjustment on wings of the outer profile and hollow width, respectively. For longer times (figure 5(a)), no inverted lines were observed and spectra were dominated mainly by emission and self-absorption phenomena, thus simulation was done by a single zone analysis (figure 5(b)).

Spectra were recorded at different times and for two typical z-positions: one close to the laser impact ($z_1 = 0.66$ mm) and the other near the substrate ($z_2 = 4.66$ mm). The same spectral analysis as above was realized, and the results were presented in figures 6(a) and (b). For the whole duration of the plasma at the z_1-position, the panache has a behaviour well simulated by a plasma composed of two uniform zones. Electronic temperatures of both zones have the same time profile, with a maximum down-shift of about 4000 K for the periphery. The electronic density distribution presents the same behaviour with a maximum down-shift of about one decade for the periphery.

In figure 6, the time decrease of core temperature and density is about 10 000 K and two decades, respectively. This decrease from maximum values at 100 ns and ending at 300 ns corresponds to strong 1D expansion of the panache during the early times of plasma propagation.

At the z_2-position, 3D panache expansion had occurred, and it can be considered as uniform, and simulation can be

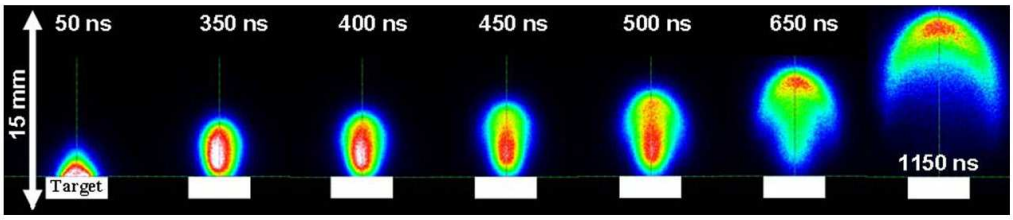

Figure 3. CCTO plasma expansion under 30 Pa of O_2, with a fluence of 1.1 J cm^{-2} and an oxygen pressure of 30 Pa. Acquisition time gate $\Delta t = 50$ ns.

Table 2. Wavelength λ_0, transition probability A_{ul}, lower and upper level transition energy E_l and E_u, total electronic angular momentum of the lower and upper level J_l and J_u, lower and upper level statistical weight g_l and g_u, Stark width w at $N_e = 10^{17}$ cm^{-3}, Stark shift d, for spectral lines emitted from the CCTO plasma in the spectral range between 393 and 398 nm.

	λ_0 (nm)	A_{ul} ($\times 10^6$ s^{-1})	E_l (cm^{-1})	E_u (cm^{-1})	Config. lower level	Config. upper level	Term lower level	Term upper level	J_l	J_u	g_l	g_u	w [15] (nm)	d [15] (nm)
Ca II	393.366	147	0	25414.400	$3d^24s^2$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P^0)$	$a\,^3F$	$y\,^5D^0$	1/2	3/2	2	4	0.019	−0.005
Ti I	393.424	0.45	386.874	25797.600	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P^0$	4	3	9	7	—	—
Ti I	394.778	9.6	170.132	25493.722	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	$a\,^3F$	$z\,^3P^0$	3	2	7	5	—	—
Ti I	394.867	48.5	0	25317.813	$3d^24s^2$	$3d^3(^4F)4p$	$a\,^3F$	$y\,^3D^0$	2	1	5	3	—	—
Ti I	395.634	30	170.132	25438.898	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	$a\,^3F$	$y\,^3D^0$	3	2	7	5	—	—
Ti I	395.821	40.5	386.874	25643.695	$3d^24s^2$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P^0)$	$a\,^3F$	$y\,^3D^0$	4	3	9	7	—	—
Ti I	396.285	4.13	0	25227.217	$3d^24s^2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P^0)$	$a\,^3F$	$y\,^3F^0$	2	3	5	7	—	—
Ti I	396.427	3.09	170.132	25388.334	$3d^24s^2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P^0)$	$a\,^3F$	$y\,^3F^0$	3	4	7	9	—	—
Ca II	396.847	140	0	25191.510	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P^0$	1/2	1/2	2	2	0.016	−0.004

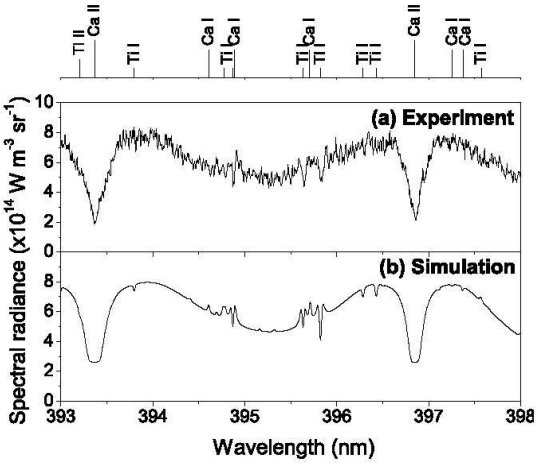

Figure 4. Experimental spectrum (*a*) and computed spectral radiance using a double zone (*b*) at *z*-position = 0.7 mm, $t = 100$ ns and $\Delta t = 10$ ns, under 30 Pa O_2 background pressure with a fluence of 2 J cm^{-2}. Spectral resolution of FWHM = 20 pm.

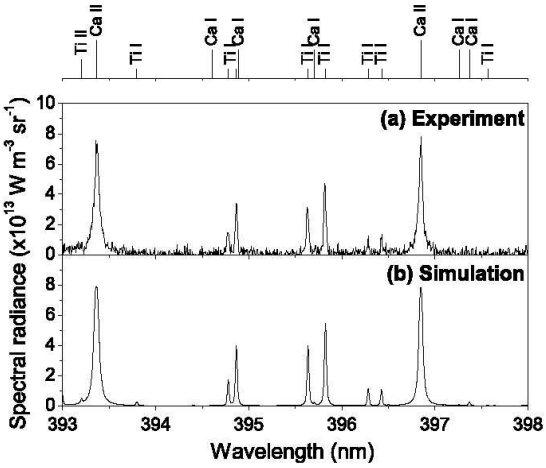

Figure 5. Experimental spectrum (*a*) and computed spectral radiance using a single zone (*b*) at *z*-position = 4 mm, $t = 390$ ns and $\Delta t = 10$ ns, under 30 Pa O_2 background pressure with a fluence of 2 J cm^{-2}. Spectral resolution of FWHM = 20 pm.

performed by a single zone. As it can be seen in table 4, temperature and density decrease slowly and maintain an important ionization rate in a large volume.

Temperatures and electronic densities estimated from this model are in good agreement with values from the literature obtained with other simulation approaches applied to similar experimental conditions [5, 9, 16–18].

4.2. Trace element detection

Pollution of targets may have different origins, either during their preparation or during the polishing phase. Another source of plasma pollution may result from the presence of old layers deposited on ablation chamber surfaces.

With this diagnostic we have validated the good stoichiometry of our targets. In addition some atomic

Table 3. Plasma temperature T, electron density N_e, thickness of the core and the peripheral plasma zones used for simulation parameters of figure 4(b) and resulting total pressure P_t and partial pressures P_p.

					P_p (Pa)							
Zone	T (K)	N_e (cm^{-3})	Thickness (mm)	P_t (Pa)	Ca I	Ca II	Cu I	Cu II	Ti I	Ti II	O I	O II
Core	13 100	1.4×10^{18}	1	7 32 288	2659	32 916	32 916	77 046	14 216	1 31 485	4 34 062	6005
Periph.	9 400	1.4×10^{17}	0.45	61 466	187	2 868	4 789	4 438	1 402	10 888	36 857	26

Table 4. Plasma temperature T, electron density N_e, thickness used for simulation parameters of figure 5(b) and resulting total pressure P_t and partial pressures P_p.

				P_p (Pa)							
T(K)	N_e (cm^{-3})	Thickness (mm)	P_t (Pa)	Ca I	Ca II	Cu I	Cu II	Ti I	Ti II	O I	O II
7200	8.0×10^{15}	3.7	2798	5	134	266	153	56	504	1680	0.1

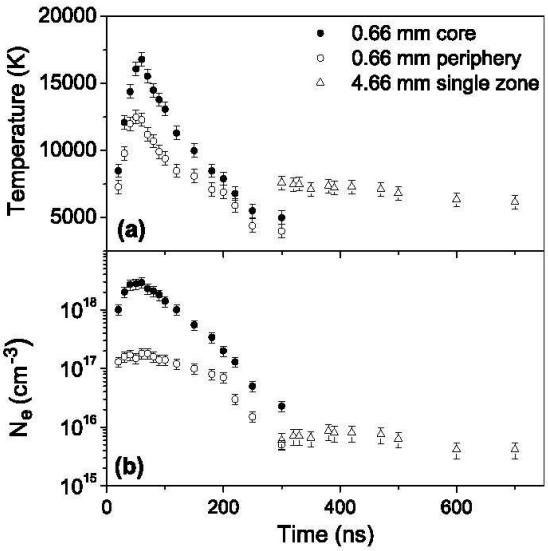

Figure 6. Time dependences of plasma temperature (a) and electronic density (b), for two z-positions: for a two-zones plasma $z_1 = 0.66$ mm and a one-zone plasma $z_2 = 4.66$ mm. $\Delta t = 10$ ns for $t < 500$ ns and $\Delta t = 100$ ns for $t > 500$ ns. Under 30 Pa O_2 background pressure with a fluence of 2 J cm^{-2}.

emissions corresponding to pollutant species were also observed. For instance it was possible to quantify calcium and sodium elements from Ca II lines in BSTO targets and Na I lines in CCTO targets. Those elements directly came from the target and are introduced in the bulk, without control, during the synthesis process, and none from the inner chamber pollution. Indeed, they are detected even for a long time ablated target, and at any time and in the whole plume.

In order to improve the pollutant concentration estimation, it was necessary to choose emission lines with significant emission probability coefficients. In that case it is possible to observe them even if they are in trace amounts. Considered transitions were grouped in table 5. Moreover, high z-positions and long times are preferred so as to consider only one uniform plasma zone and therefore minimize the number of adjustable parameters. Firstly, we have only considered elements of a non-polluted target for the adjustment of synthetic spectrum on the experimental one; secondly, the concentration of pollutant species was adjusted to correctly fit these emissions. Simulations of spectra with those lines are fast and show a good accuracy in element concentrations. Two examples are shown in figures 7 and 8 for calcium in BSTO and sodium in CCTO targets, respectively. For these samples, we have found relative concentrations of about 28 ppm in mass (table 6) and 0.26% (table 7) in mass for calcium and sodium, respectively.

In our plasma conditions, depending essentially on T_e and N_e, we can reach quantification thresholds of 10 ppm in mass and 50 ppm in mass for calcium and sodium, respectively. In a general way, to increase the signal-to-noise ratio, the z-position will be adjusted: at high z-position for atomic lines and at moderate z-position for ionic lines.

5. Conclusion

We have performed diagnostics of a plasma produced by pulsed laser ablation of CCTO and BSTO oxides in low pressure oxygen atmospheres by comparing the emission spectra with the spectral radiance computed for a plasma in local thermal equilibrium. To take into account the spatial gradients of temperature and density, the plasma was divided into two uniform zones representing the plasma core and the peripheral zone, respectively. The analyses allowed us to distinguish between three characteristic stages of plume expansion after ablation of either CCTO or BSTO samples. For the first time after the laser impact ($t < 300$ ns), we observe a 1D expansion of the plume with strong gradients of density and temperature, which is well simulated by a model based on two plasma zones. For longer times the expansion is isotropic (3D), which is well simulated by a model considering only one uniform zone.

In addition, this model authorizes a quick identification and estimation of pollutant element densities present as trace inside targets with a good accuracy. While it is necessary to take into account the transition probability of the line of the element observed as pollutant, it is possible to quantify a few parts per million of impurities. Here with a transition

Table 5. Atomic data [19] of Ca II and Na I lines.

	λ_0 (nm)	A_{ul} (s^{-1})	E_l (cm^{-1})	E_u (cm^{-1})	Config. lower	Config. upper	Term lower	Term upper	J_l	J_u	g_l	g_u
Ca II	393.366	1.47×10^8	0	25414.40	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P^o$	1/2	3/2	2	4
Ca II	396.847	1.4×10^8	0	25191.51	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P^o$	1/2	1/2	2	2
Na I	588.995	6.16×10^7	0	16973.368	$2p^63s$	$2p^63p$	^2S	$^2P^o$	1/2	3/2	2	4
Na I	589.592	6.14×10^7	0	16956.172	$2p^63s$	$2p^63p$	^2S	$^2P^o$	1/2	1/2	2	2

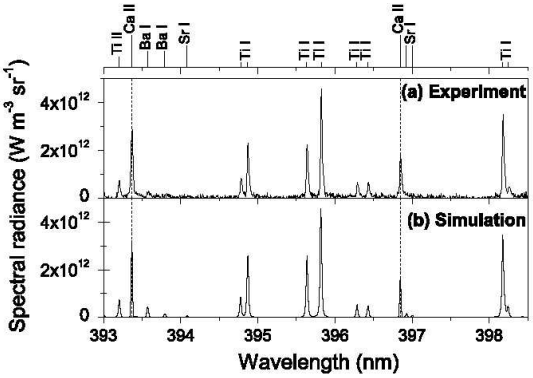

Figure 7. (*a*) Experimental and (*b*) simulated spectra with Ca II trace in plasma from ablated BSTO target. Under 20 Pa O_2 background pressure with a fluence of 2 J cm^{-2}, $t = 400$ ns and $\Delta t = 100$ ns, z-position = 5.4 mm with a spectral resolution of FWHM = 20 pm.

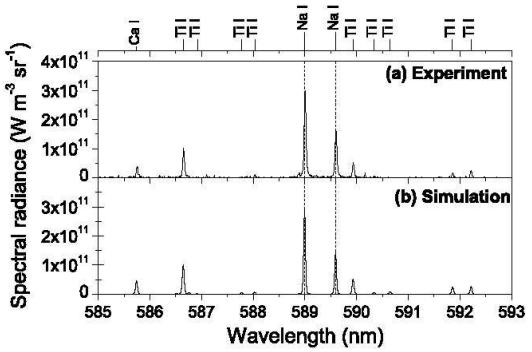

Figure 8. (*a*) Experimental and (*b*) simulated spectra with Na I trace in plasma from ablated CCTO target. Under 20 Pa O_2 background pressure with a fluence of 2 J cm^{-2}, long time integration: $t = 0$, $\Delta t = 1$ μs, z-position = 8.3 mm with a spectral resolution of FWHM = 40 pm.

probability around 1×10^8 s^{-1} for Ca II and around 6×10^7 s^{-1} for Na I it was possible to quantify at least a few tens of parts per million.

Table 6. Plasma parameters of figure 7(*b*) simulation spectrum, under uniform plasma.

T (K)	7 000
N_e(cm^{-3})	9×10^{14}
Thickness (mm)	16
Ba (mass %)	38.59
Sr (mass %)	16.45
Ti (mass %)	22.45
O (mass %)	22.5
Ca (mass ppm)	28

Table 7. Plasma parameters of figure 8(*b*) simulation spectrum, under uniform plasma.

T (K)	5800
N_e (cm^{-3})	2×10^{14}
Thickness (mm)	20
Ca (mass%)	6.5
Cu (mass%)	31
Ti (mass%)	30.9
O (mass%)	31.3
Na (mass%)	0.26

References

[1] Bartels H 1949 Z. *Phys.* A **125** 597–614
[2] Cowan R D and Dieke G H 1948 *Rev. Mod. Phys.* **20** 418–55
[3] Fishman I S, Il'in G G and Salakhov M K 1995 *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* **50** 947–59
[4] Fujimoto T 2004 *Plasma Spectroscopy* (Oxford: Oxford University Press)
[5] Hermann J, Boulmer-Leborgne C and Hong D 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 691–6
[6] Zwiker H 1968 *Plasma Diagnostics* ed W Lochte-Holtgreven (New York: Willey) pp 214–49
[7] Karabourniotis D, Karras C, Drakakis M and Damelincourt J J 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 7259–64
[8] Gornushkin I B, Omenetto N, Smith B W and Winefordner J D 2004 *Appl. Spectrosc.* **58** 1023–31
[9] Ribiere M, Karabourniotis D and Cheron B G 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 083309
[10] Sakka T, Nakajima T and Ogata Y H 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2296–303
[11] Gornushkin I B, Stevenson C L, Smith B W, Omenetto N and Winefordner J D 2001 *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.* **56** 1769–85
[12] Hermann J. and Dutouquet C 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 10188–93
[13] Gonzalo J, Afonso C N and Madariaga I 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 951–55
[14] Klini A, Manousaki A, Anglos D and Fotakis C 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 123301
[15] Dimitrijevic M S and Sahal-Bréchot S 1993 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49** 157–64
[16] Aguilera J A.and Aragón C 2004 *Spectrochim. Acta Part* B **59** 1861–76
[17] Gordillo-Vazquez F J, Perea A, Chaos J A, Gonzalo J and Afonso C N 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 7–9
[18] Harilal S S, O'shay B and Tillack M S 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 013306
[19] Ralchenko Y, Kramida A E, Reader J and N. A. Team 2008 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology)

J.-F. Lagrange, J. Hermann, J. Wolfman, O. Motret. CNR-IUT, Angers (2010).

Etude de la dynamique d'un panache plasma d'ablation laser par spectroscopie optique et imagerie rapide

Jean-François Lagrange *, Jörg Hermann **, Jérôme Wolfman *, Olivier Motret *, ***

** Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés (LEMA), UMR 6157 CNRS-CEA, Université François Rabelais de Tours, Faculté des Sciences & Techniques, Parc Grandmont - bât. E – 37200 Tours.*

*** Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (LP3), UMR 6182 CNRS, Université Aix-Marseille II, 163 Avenue de luminy, C. 917 - 13288 Marseille.*

**** IUT Génie Biologique, Université François Rabelais de Tours – 29, rue du Pont Volant 37082 Tours Cedex 2.*

Sections de rattachement : 62
Secteur : secondaire

RÉSUMÉ. Nous présentons une étude sur les apports de la caractérisation d'un plasma d'ablation laser par spectroscopie et imagerie rapides. Le plasma représente la phase transitoire lors du dépôt de films minces obtenus à partir de tirs laser sur une cible massive. L'un des avantages de l'ablation laser est de générer des couches minces congruentes avec la cible tout en reproduisant la structure cristalline de celle-ci. On peut alors espérer transférer les propriétés caractéristiques du matériau massif dans la structure du film mince. Nous travaillons sur des matériaux à structures complexes ($CaCu_3Ti_4O_{12}$, $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$) possédant des constantes diélectriques très élevées et intéressant l'industrie de l'électronique nomade pour la réalisation de condensateurs de taille réduite. Une confrontation entre les spectres expérimentaux et une modélisation de la plume plasma permet d'accéder à la dynamique spatio-temporelle des paramètres plasmas tels que densité électronique, pressions partielles des différents constituants ou température électronique. Ce modèle basé sur l'équilibre thermodynamique local traduit parfaitement le comportement du plasma des tous premiers instants suivant le tir laser jusqu'à l'extinction du plasma.

MOTS-CLÉS : Ablation laser, film mince, oxyde métallique, spectroscopie optique, modélisation spectrale.

1. Introduction

La course effrénée à la miniaturisation des systèmes électroniques (notamment des condensateurs) pour l'intégration de nouvelles fonctionnalités a conduit au développement de recherches concernant de nouveaux matériaux oxydes possédant de fortes constantes diélectriques tels que $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ou $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BSTO). Plusieurs techniques de dépôts de films minces ont été développées ces vingt dernières années comme la PVD (*Physical Vapour Deposition*), la CVD (*Chemical Vapour Deposition*) ou la PLD (*Pulsed Laser Deposition*). Parmi ces techniques d'élaboration, la PLD présente l'avantage de générer des films minces épitaxiés congruents avec la cible massive.

Les informations concernant la structure des films déposés sont obtenus par des diagnostics *ex-situ* tels que la diffraction de rayons X, la SEM (*Scanning Electron Microscopy*), le TEM (*Transmission Electron Microscopy*) ou la spectroscopie d'impédance. Des informations complémentaires et *in-situ* peuvent être apportées par l'étude du panache d'ablation laser, lequel représente l'étape transitoire dans le dépôt du film mince. Il est ainsi possible de déterminer la composition du plasma en tout point du panache, d'estimer la répartition spatio-temporelle de l'énergie du panache par la mesure de la température électronique, ou bien de mesurer les pressions partielles des différents constituants du plasma. Ces informations peuvent être corrélées à celles obtenues à partir des diagnostics sur le film produit, de façon à optimiser le processus de dépôt.

Ce travail a utilisé la spectroscopie UV-visible-NIR d'émission, ainsi que l'imagerie rapide pour les études de temps de vol. La simulation spectrale est basée sur un modèle de plasma non-uniforme à l'équilibre thermodynamique local permettant de calculer la radiance spectrale du plasma sur l'ensemble du spectre UV-visible-NIR (J. Hermann et al. 2002).

2. Dispositif expérimental

L'ablation des céramiques oxydes utilisées dans cette étude a été réalisée au moyen d'un laser excimère KrF (GSI Lumonics, modèle M888), générant un rayonnement laser à 248 nm. Les fluences utilisées dans cette étude sont comprises entre 1 et 2 $J.cm^{-2}$. Durant le processus d'ablation laser une pression dynamique d'oxygène est maintenue à une valeur contrôlée de 5 à 30 Pa. Un jeu de deux lentilles permet de focaliser une zone du plasma sur l'entrée d'un faisceau de 37 fibres optiques ordonnées, voir figure 1.

L'analyse spectrale a été menée à l'aide d'un spectromètre UV-visible-NIR (Acton, modèle SP750i, 750 mm de focale), équipé de deux réseaux 2400 $tr.mm^{-1}$ et 1200 $tr.mm^{-1}$, permettant d'obtenir une résolution, respectivement de 25 pm et 47 pm à 498 nm. Une caméra intensifiée ICCD (Princeton Instruments, modèle PIMAX2, 1024x1024 pixels, 12.6 µm/pixel) autorisant des temps d'acquisition de 2 ns est placée

en sortie du spectromètre. La caméra est synchronisée sur le signal de sortie du tir laser et le temps d'acquisition des différents spectres présentés ici a été fixé à 10 ns afin de garder un bon compromis entre le niveau de signal et la résolution temporelle. Les mesures d'imageries rapides ont été réalisées avec la caméra précédemment décrite équipée d'un objectif UV-visible (Pentax, modèle B7838-UV).

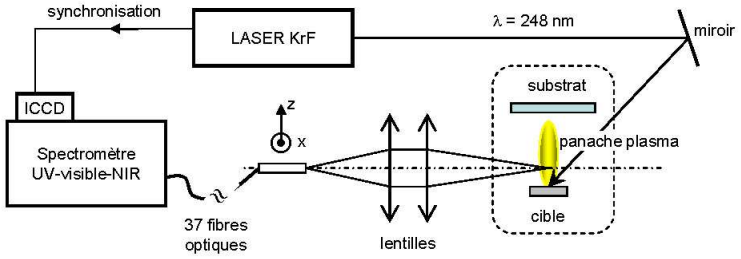

***Figure 1** . Dispositif expérimental de spectroscopie optique d'émission.*

3. Modèle spectral

Les plasmas générés par les tirs laser sont très fortement non uniformes en raison du fait que l'on passe en un temps très court, de l'ordre de la microseconde, d'un matériau solide à un gaz. Ces plasmas sont donc le siège de très forts gradients de densité et de température. Afin de traduire au mieux ce phénomène le plasma a été considéré comme composé de deux zones concentriques uniformes : un cœur chaud et dense et une enveloppe périphérique plus froide et moins dense, comme on peut le voir sur la figure 2.

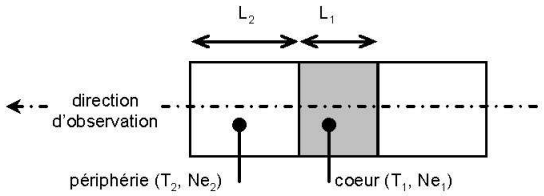

***Figure 2** . Décomposition du plasma en deux zones.*

La radiance spectrale est alors donnée par l'expression suivante (J. Hermann et al. 2002),

$$B(\lambda,T_1,T_2) = U_1(\lambda,T_1)\times\left[1-e^{-\alpha_1(\lambda,T_1)L_1}\right]\times e^{-\alpha_2(\lambda,T_2)L_2} + U_2(\lambda,T_2)\times\left[1-e^{-\alpha_2(\lambda,T_2)L_2}\right] \quad [1]$$

où $U(\lambda,T)$ représente la radiance spectrale du corps noir à la température T et $\alpha(\lambda,T)$ le coefficient d'absorption.

Dans l'équation [1], le premier terme de la somme correspond au rayonnement du cœur, lequel peut être auto-absorbé dans le cœur ou absorbé dans la périphérie. Le second terme est relatif aux photons émis par la zone périphérique, lesquels pouvant être également auto-absorbés.

4. Résultats expérimentaux

4.1. Résultats d'imagerie rapide

L'imagerie rapide a été utilisée afin de caractériser la dynamique d'expansion de la plume. Comme on peut le voir sur la figure 3, durant les 400 premières nanosecondes on observe une expansion unidirectionnelle (1D), il s'en suit une expansion quasi-isotrope (3D) où la composante de vitesse latérale tend à égaler la composante longitudinale. Des mesures de temps de vol ont permis d'estimer la vitesse du centre de masse à 1.2×10^4 m.s^{-1} et la vitesse du front de plume à 1.5×10^4 m.s^{-1}, pour une fluence de 1.1 J.cm^{-2} et une pression d'oxygène de 30 Pa. Valeurs en bon accord avec celles obtenues par d'autres auteurs pour des conditions expérimentales similaires (Gonzalo et al. 1997, Klini et al. 2005).

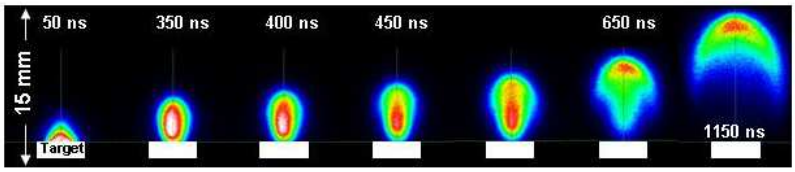

***Figure 3** . Expansion d'un plasma de CCTO pour P(O_2) = 30 Pa, F = 1.1 J.cm^{-2}, Δt = 50 ns.*

4.2. Résultats de spectroscopie optique

4.2.1. Choix de la zone spectrale

Parmi l'ensemble du domaine spectral accessible il est nécessaire de définir une zone spectrale permettant d'observer les espèces sous les formes atomique et ionique. La zone spectrale retenue s'étend de 393 nm à 398 nm et englobe les espèces Ti I et Ca II. La première contribue à caractériser la périphérie, la seconde le cœur. La figure 4 montre l'évolution temporelle de ce spectre sur les premières 400 ns après le tir laser. On observe que durant les premiers instants après le tir laser ($t < 50$ ns), le spectre est très fortement absorbé ce qui correspond à un plasma optiquement épais, il se comporte alors comme un quasi corps noir enveloppé par une gaine périphérique plus froide qui joue principalement le rôle d'absorbeur (simulation par deux zones). Les raies du Ca II présentent un pic inversé qui traduit bien la présence d'une forte zone absorbante en périphérie. Pour des temps intermédiaires le cœur se refroidit et l'épaisseur optique diminue, le plasma se comporte toujours comme composé de deux zones. Pour des temps plus avancés le spectre traduit plus le comportement d'un plasma uniforme pouvant être simulé par une seule zone.

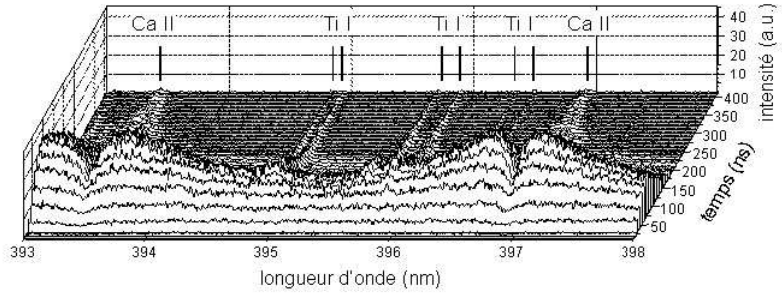

Figure 4 . *Evolution temporelle de la zone spectrale 393-398 nm à z = 1 mm au-dessus de la cible (délai/tir = 100 ns, Δt = 10 ns).*

4.2.2. Comparaison modèle - expérience

Nous présentons figure 5, trois spectres correspondant à trois comportements temporels typiques du plasma ainsi que les spectres simulés associés. Nous obtenons un bon ajustement pour l'ensemble des spectres. La simulation des spectres (a) et (b) a nécessité la prise en compte d'un plasma composé de 2 zones, alors que le spectre (c) enregistré plus tard après le tir laser est bien simulé par un plasma uniforme.

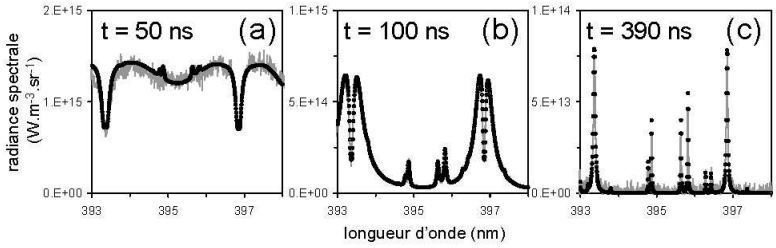

***Figure 5** . Spectres expérimentaux (traits pleins) et spectres simulés (●), pour (a) délai de 50 ns et z = 0.7 mm, (b) délai de 100 ns et z = 2 mm, (c) délai de 390 ns et z = 4 mm, durée des acquisitions Δt = 10 ns.*

Les paramètres caractéristiques du plasma déduits de la simulation sont donnés dans le tableau 1 pour les 3 cas présentés.

***Tableau 1** . Paramètres caractéristiques du plasma déduits des simulations présentées en figure 5. "c" : cœur, "p" : périphérie, Ne : densité électronique.*

Figure 5	T (K)		Ne (cm^{-3})		L (mm)	
	c	p	c	p	c	p
(a)	16100	12500	$2.8x10^{18}$	$1.5x10^{17}$	1.00	0.49
(b)	15000	10000	$5.0x10^{17}$	$8.0x10^{16}$	0.30	1.50
(c)	7200		$8.0x10^{15}$		3.70	

4.2.3. Température et densité électronique

Des enregistrements de spectres ont été réalisés à divers temps et diverses positions radiale et axiale. Il a ainsi été possible d'estimer l'évolution de la température et de la densité électronique selon ces paramètres. La figure 6 montre l'évolution temporelle de la température et de la densité électronique durant les premiers instants après le tir laser. La température du plasma et la densité électronique s'élèvent à 24000 K et 10^{19} cm^{-3} respectivement durant les 30 premières nanosecondes, ce qui correspond à la phase de chauffage durant le pulse laser. Ensuite on observe un fort refroidissement du cœur à 12000 K dans les premiers 2 mm de l'expansion verticale et jusqu'à 150 ns, suivi par un refroidissement beaucoup plus modéré correspondant à la phase d'expansion 3D. La périphérie présente le même comportement global diminué d'approximativement 4000 K. On note figure 6b que la densité électronique du cœur peut être approximée par une biexponentielle décroissante. La première exponentielle traduit un développement 1D, alors que la seconde beaucoup plus lente correspond à l'expansion 3D.

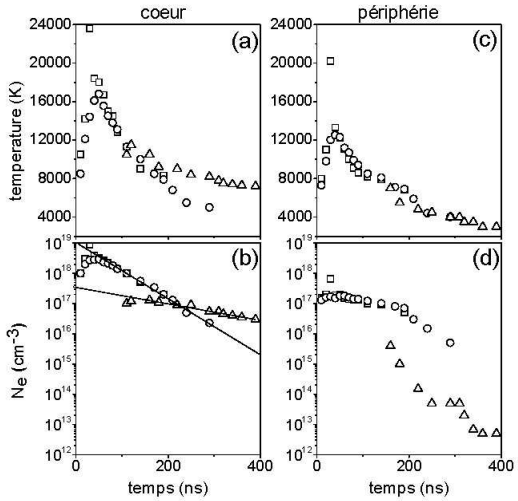

***Figure 6**. Evolutions temporelles de la température et de la densité électronique à trois positions par rapport à la cible : (□) z = 0.33 mm, (○) z = 0.66 mm, (Δ) z = 2.0 mm. $P(O_2)$ = 30 Pa, F = 1.9 J.cm^{-2}.*

En figure 7 est donné un exemple de l'évolution axiale de la température et de la densité électronique, ainsi que de l'évolution correspondante des principales espèces atomiques et ioniques présentes dans le plasma à un délai relativement important de 800 ns après le tir laser, donc pour des distances proches du substrat. On constate que les espèces dominantes du plasma sont O I, Ti II, Cu II et Ca II. Comme on peut le voir dans le tableau 2, les éléments Ca, Ti et Cu possèdent des énergies d'ionisation très voisines et beaucoup plus faibles que l'oxygène, ce qui explique la très faible densité d'ions oxygène dans la plume comparée à celle des autres éléments. La densité des ions Ti II et Ca II reste pratiquement inchangée le long de l'axe z, malgré une dynamique de température de plus de 2000 K. Les énergies d'ionisation des ions Ti II et Ca II sont très voisines, de plus les "gap" énergétiques entre les niveaux fondamentaux de l'atome et des ions une fois et deux fois chargés sont pratiquement identiques (voir tableau 2), ce qui induit un comportement similaire de ces deux espèces. En conséquence, lors des phases d'ionisation par exemple (augmentation de la température), les pertes par ionisation de l'ion une fois chargé seront compensées par les apports provenant de l'ionisation de l'espèce atomique. On aura le phénomène inverse pour les phases de recombinaison. La présence d'espèces ionisées en grand nombre au voisinage du substrat est bénéfique car d'après Kwok et al. les ions sont responsables de l'activation de la surface du substrat lors de la croissance du film (Kwok et al. 1997).

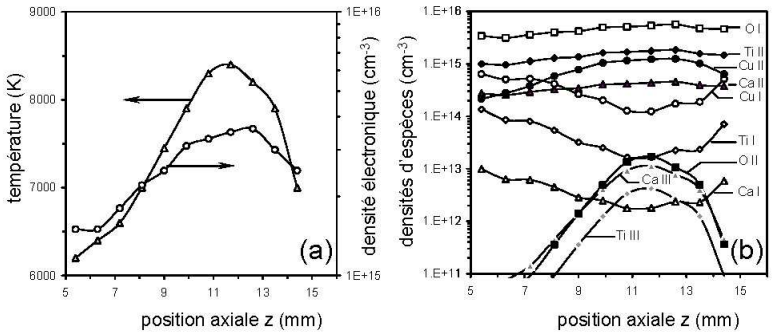

***Figure 7** . (a) Evolutions axiales de la température et de la densité électronique, (b) évolutions axiales des densités atomiques et ioniques, pour un délai de t = 800 ns, $P(O_2) = 30\ Pa$, $F = 1.9\ J.cm^{-2}$.*

***Tableau 2** . Pourcentage des concentrations en masse selon la stoechiométrie de la cible et énergies d'ionisations des différents éléments du plasma.*

	Ca		Cu		Ti		O	
masse (%)	6.5%		31.05%		31.2%		31.25%	
état	Ca I	Ca II	Cu I	Cu II	Ti I	Ti II	O I	O II
E_{ion} *(eV)*	6.11	11.87	7.73	20.29	6.82	13.58	13.62	35.12

5. Conclusion

Cet article regroupe quelques applications du diagnostic spectroscopique à la caractérisation de films minces obtenus par ablation laser.

6. Bibliographie

Gonzalo J., Afonso C.N. and Madariaga I. *"Expansion dynamics of the plasma produced by laser ablation of $BaTiO_3$ in a gas environment"*, J. Appl. Phys. **81**(2) 1997.

Hermann J. and Dutouquet C. *"Local thermal equilibrium plasma modelling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation"* J. Appl. Phys. **91**(12) 2002.

Klini A., Manousaki A., Anglos D. And Fotakis C. *"Growth of ZnO thin films by ultraviolet pulsed-laser ablation: Study of plume dynamics"* J. Appl. Phys. **98**(12) 2005

Kwok H.S., Kim H.S., Kim D.H., Shen W.P., Sun X.W. and Xiao R.F. *"Correlation between plasma dynamics and thin film properties in pulsed laser deposition"* Appl. Surf. Sci. **109**, 1997

J.-F. Lagrange, J. Hermann, J. Wolfman, O. Motret. ISPC-19, Bochum, Allemagne (2009).

Early phase diagnostics of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ pulsed laser plasma

J.F. Lagrange[1], J. Hermann[2], O. Motret[1]

[1] *Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés (LEMA), UMR 6157 CNRS-CEA, Université François Rabelais de Tours, UFR Sciences & Techniques, Parc Grandmont - bât. E - 37200 Tours, France*
[2] *Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (LP3), UMR 6182 CNRS, Université Aix-Marseille II, 163 Avenue de luminy, C. 917 - 13288 Marseille, France*

Abstract: The present study deals with time- and space-resolved spectroscopic analysis of a plasma produced by pulsed laser ablation of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. The plasma is shown to be optically thick and strongly non-uniform during the early stage of its expansion. Plasma diagnostics were performed by comparing the experimental emission spectra to the spectral radiance computed for a non-uniform optically thick plasma in local thermal equilibrium.

Keywords: Pulsed Laser Deposition, spectroscopy, $CaCu_3Ti_4O_{12}$, plasma modeling.

1. Introduction

Known to be efficient for epitaxial material deposition, pulse laser deposition is used for $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin film layer synthesis. This kind of material is actually studied for capacitance components, due to its high permittivity value in bulk structure ($\varepsilon = 105$). The spectroscopic analysis of the plasma plume presents an efficient tool for the in situ characterization of thin film deposition process.

This study is focused to the early phase of plume propagation during which strong density and temperature gradients lead to a complex plasma emission spectra. The experimental spectra recorded for various spatio-temporal conditions were compared to the spectral radiance computed for an optically thick plasma that is divided into two uniform plasma zones [1-2].

2. Experimental set-up

Material ablation is produced by irradiating a $CaCu_3Ti_4O_{12}$ target with laser pulses of 25 ns duration at 248 nm delivered by a KrF excimer laser (GSI Lumonics, model M888). The laser fluence was 1.9 J/cm^2 (63 mJ on 3.3 mm^2) with a repetition rate of 10 Hz. During the experiment, the chamber was filled with oxygen at 30 Pa. An optical system (Fig. 1) is used to form a 1:3 image of the plasma onto an aligned and ordered bundle of 37 UV-visible optical fibers which are fixed on an YZ motorized stage. The fiber array is coupled to the entrance slit of an imaging spectrometer (Acton SP2756i, 750 mm focal length, diffraction grating of 2400 lines/mm). As diameter of each optical fiber is 200 µm, with the magnification, the average plasma resolution is 660 µm. An intensified charge-coupled device (ICCD) camera (PIMAX2, 1024x1024 pixels, pixel size 12.8µm) is mounting on the output of the spectrometer and operates in time-gate mode. For imaging measurements the camera is equipped with UV-visible lens (Pentax, model B7838-UV) and spectral filters (Varispec VS-VIS-07-35-STD, and Edmund filters).

The camera is triggered with laser trigger-out taken on laser pulse signal. For delays with respect to the laser pulse up to 500 ns, the emission spectrum was recorded with a gate width of 10 ns to follow the fast plasma propagation with a high temporal resolution.

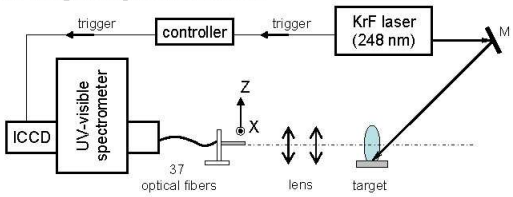

Fig.1 Experimental set-up.

3. Results and discussions

Simulation of plasma emission spectra

The theoretical spectrum is obtained by computing the spectral radiance of a plasma emitted from two uniform zones: the plasma core of high temperature and density (noted 1), and the peripheral zone of lower temperature and density (noted 2), see Fig. 2.

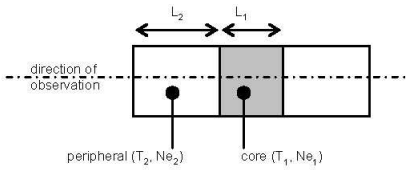

Fig.2 Plasma configuration.

Each of the two regions is characterized by their temperature, density, thickness in the observation direction and relative concentrations of elements. In these conditions, for LTE plasmas, the spectral luminance B can be written as,

$$B = U_1(\lambda, kT_1)\,(1 - e^{-\alpha_1(\lambda, kT_1)L_1})\,e^{-\alpha_2(\lambda, kT_2)L_2} + U_2(\lambda, kT_2)\,(1 - e^{-\alpha_2(\lambda, kT_2)L_2}) \quad (1)$$

where $U(\lambda,kT)$ is the blackbody spectral radiance, $\alpha(\lambda, kT)$ the absorption coefficient and L the length in the observation direction. The first term of the equation corresponds to photons emitted from the core region and take into account absorption and self-absorption, and the second term is relative to the photons emitted from the core region, which only undergo self-absorption.

Geometrical characterization

Fast imaging was used to characterize the expansion dynamics of the plume. According to results from [3], during the first 150 ns, i.e. until the distance from the plasma front to the target reach the laser spot dimension (about 1.2 x 2.4 mm²), we observe a 1D expansion, followed by a 3D expansion, see Fig. 3. The TOF of the front plume was estimated at 1.5 10^4 m.s^{-1}, from the temporal evolution of the front plume, also reported Fig. 3. This speed is quit superior to the radial speed (on X axis), which is at 10^4 m/s.

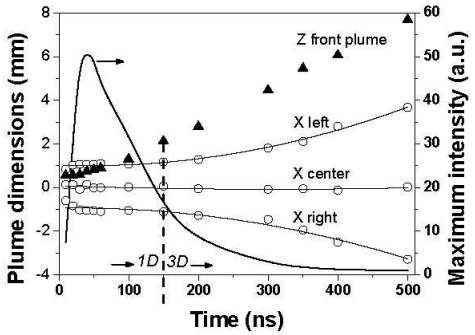

Fig.3 Geometrical evolution of the plasma plume at 393 nm.

Table 1. Atomic data [4] of Ti I and Ca II lines emitting in the 392-398 nm range. Stark width (w) and shift (d) are given for an electronic density of 1x10^{17} cm^{-3}.

	λ_0 (nm)	A_{ul} (x10^6s^{-1})	E_l (cm^{-1})	E_u (cm^{-1})	Config. Lower level	Config. Upper level	Term Lower level	Term Upper level	J_l	J_u	g_l	g_u	w [5] (nm)	d [5] (nm)
Ti I	392.142	2.15	0	25 493.722	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	z $^3P^0$	2	2	5	5	-	-
Ti I	392.453	7.15	170.132	25 643.695	$3d^24s^2$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^3D^0$	3	3	7	7	-	-
Ti I	392.988	7.52	0	25 438.898	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^3D^0$	2	2	5	5	-	-
Ca II	393.366	147	0	25 414.400	$3d^24s^2$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^5D^0$	1/2	3/2	2	4	0.019	-0.005
Ti I	393.424	0.45	386.874	25 797.600	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P^0$	4	3	9	7	-	-
Ti I	394.778	9.6	170.132	25 493.722	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	z $^3P^0$	3	2	7	5	-	-
Ti I	394.867	48.5	0	25 317.813	$3d^24s^2$	$3d^3(^4F)4p$	a ^3F	y $^3D^0$	2	1	5	3	-	-
Ti I	395.634	30	170.132	25 438.898	$3d^24s^2$	$3d^2(^1D)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^3D^0$	3	2	7	5	-	-
Ti I	395.821	40.5	386.874	25 643.695	$3d^24s^2$	$3d^2(^3P)4s4p(^3P^0)$	a ^3F	y $^3D^0$	4	3	9	7	-	-
Ti I	396.285	4.13	0	25 227.217	$3d^24s^2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P^0)$	a ^3F	y $^3F^0$	2	3	5	7	-	-
Ti I	396.427	3.09	170.132	25 388.334	$3d^24s^2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P^0)$	a ^3F	y $^3F^0$	3	4	7	9	-	-
Ca II	396.847	140	0	25 191.510	$3p^64s$	$3p^64p$	^2S	$^2P^0$	1/2	1/2	2	2	0.016	-0.04

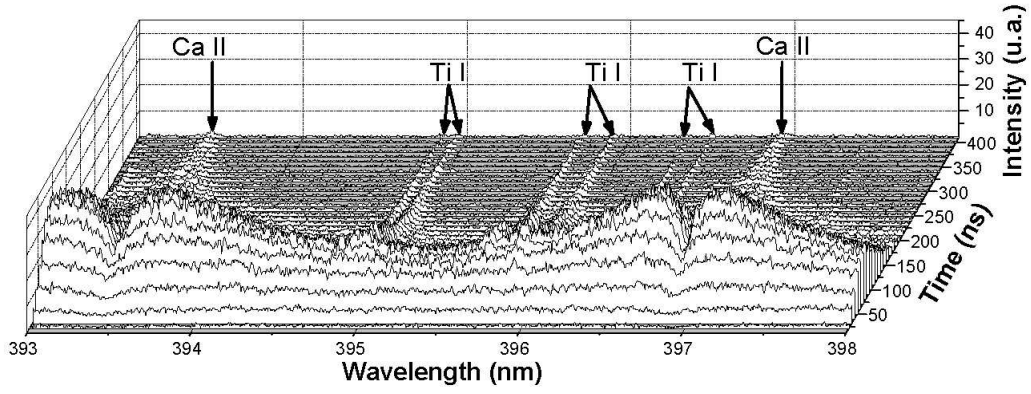

Fig. 4 Time evolution (ΔDelay = 100 ns and Δt = 10 ns) of the spectral range 393-398 nm at 1 mm above the target

Spectral analyses

On the time evolution of Ca II spectra in the range 393-398 nm (Fig. 4) it is interesting to study the hollow formed on those line profiles (also call self-reverse line). This hollow is an illustration of the absorption due to the peripheral zone discusses below and schematized on Fig.2. From those absorbed lines it is easier to deduce, by simulation, parameters from the core and the peripheral zone. Indeed the hollow-like absorption of those line profiles is related to the absorption.

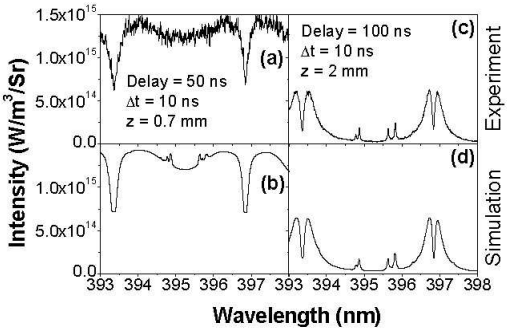

Fig. 5 comparison of (a) and (c) experimental and (b) and (d) simulated spectra, at different time delay and position ((a) and (b) : 50 ns and 0.7 mm, (c) and (d) : 100 ns and 2 mm)

Table 2. Simulation values of Fig.5 spectra

	Fig.5-b		Fig.5-d	
	Core	Periph.	Core	Periph.
T (K)	16100	12500	15000	10000
Ne (cm^{-3})	$2.8x10^{18}$	$1.5x10^{17}$	$5x10^{17}$	$8x10^{16}$
Stoechiometry	Target stoechiometry			

Those observed Ca II lines have a strong Stark broadening (shown on Table 1), useful for electronic density estimations of both regions. In the studied spectral range, neutral titanium lines are present, which are mainly originated from less ionized and cold zone as peripheral.

Fig. 5 presents two spectra characterizing two typical plasma behaviors in early phase of expansion. Synthetic spectra were adjusted with a good accuracy on experimental ones in each case (Fig. 5b and Fig. 5d). At first times after the laser pulse (Fig. 5a), plasma emission is dominated by continuum spectrum resulting in a black body emission at the core temperature, which is diminished by absorptions through the peripheral region corresponding to present species in this zone. This spectral shape is characteristic of a very hot and dense core region surrounded by a colder periphery (see Table 2). This type of spectra can be simulated even if there is no visible neutral emission and only one ion emission, under an absorption profile. The peripheral temperature was estimated by the hollow level, the peripheral electronic density was adjusted on the hollow width, the core temperature was estimated by adjusting spectrum level on black body spectrum and the core electronic density was fitted on the wings of Ca II lines. For longer times (Fig 5c), spectra were composed by line emissions presenting self-reversion for Ca II lines, evidencing strong gap in temperature and particularly in electronic density between core and periphery.

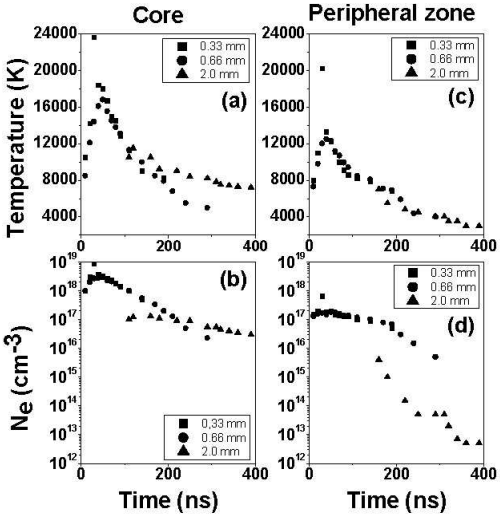

Fig.6 Time dependences of plasma temperature and electron density for different z positions, simulated by two plasma zones. Experimental conditions: $P(O_2)$ = 30 Pa, Fluence = 1.9 J/cm^2.

Fig. 6 shows temperature and density from simulation, for different z-axis position, versus delay time. Plasma temperature and electronic density rise up to 24000K and $1x10^{19}$ cm^{-3} during the first 30 ns, which correspond to the heating during laser pulse. After that, we observe a strong cooling of the core down to 12000 K in the first 2 mm of vertical expansion and until 150 ns, followed by a slowly cooling corresponding to the 3D expansion. The peripheral region presents the same global behavior with temperature down shifted of about 4000 K (Fig. 6c).

We note (Fig. 6b), that electronic density of the core can be approximated by a biexponential decreasing function:

- A first fast decrease of electronic density of the core during the first time after laser pulse, of about two decades from 10^{19} cm^{-3} down to 10^{17} cm^{-3}. At 150 ns we note an important variation of the electronic density in the z-axis of more than one decade that corresponds to the 1D expansion.

- Beyond 150 ns at z = 2 mm, electronic density decreases slowly evidencing a 3D expansion. This behavior is confirmed by the drastic falls of the electronic density in

the peripheral region at z = 2 mm, see Fig. 6d, which is in good agreement with a recent study we've made on longer time delay, where good simulations of the plume plasma for z up to 2 mm were performed by considering only one uniform zone.

For longer times, as 400 ns or later, the resulting gas pressure come closer to the oxygen gas pressure authorizing interactions between plasma and oxygen background gas.

4. Conclusion

The present results demonstrate that the plume produced by pulsed laser ablation of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ is well described by an LTE plasma divided into two zones of different temperatures and densities. The analyses show that the plume expansion is unidimensional during its early stage, followed by a threedimensional expansion at larger times. During the 3D expansion stage, the plasma was simulated by a single region, indicating thus the more uniform character of the late plume expansion.

References

[1] J. Hermann and C. Dutouquet, J. Appl. Phys. **91,** 10188-10193 (2002).
[2] J. Hermann, Patent FR 08/06203, deposited on 06/11/2008
[3] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, and D. Hong, J. Appl. Phys. **83,** 691-696 (1998).
[4] Y. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and N. A. Team, (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2008).
[5] M. S. Dimitrijevic and S. Sahal-Bréchot, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **49,** 157-164 (1993).

Jean-François LAGRANGE

ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET IMAGERIE RAPIDE D'UNE PLUME D'ABLATION LASER OBTENUE A PARTIR DE CIBLES CERAMIQUES D'OXYDES COMPLEXES ($CaCu_3Ti_4O_{12}$ et $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$)

Résumé

Nous présentons dans ce mémoire les résultats concernant la caractérisation spectroscopique spatiotemporelle de plasmas d'ablation laser obtenus à partir de cibles de céramiques d'oxydes complexes (CCTO et BSTO). Nos mesures montrent que les différentes espèces constituant le plasma évoluent de façons similaires quelque soit leur degré d'ionisation et ceci pour l'ensemble des conditions de pression et de fluence explorées. Nous montrons aussi que dans les premiers instants suivant l'impact laser, le plasma est fortement non-uniforme et se propage selon une seule dimension, il s'uniformise par la suite et s'expanse alors dans les trois dimensions. Une collaboration avec le laboratoire LP3 (Université de Marseille) nous a permis d'estimer les paramètres caractéristiques du plasma (température, densité électronique, épaisseur) à partir de la confrontation entre nos spectres expérimentaux et les résultats de la simulation de la radiance spectrale du plasma. A partir de cette confrontation, nous confirmons qu'il existe une forte corrélation entre l'inhomogénéité du plasma et son type d'expansion. Grâce à l'analyse spectrale il a été possible d'identifier et de quantifier des polluants présents dans les cibles, nous avons pu ainsi estimer des concentrations minimales pouvant atteindre la dizaine de ppm selon le type de polluant.

Mots-clés : Ablation laser, spectroscopie d'émission, propagation de plasma, plasma non-homogène, simulation de spectre.

Abstract

From the laser ablation of complex oxide ceramics (CCTO and BSTO), characterisation by time-space resolved spectroscopy and fast imaging are shown in this dissertation. By the measurements, we noticed a similar development of all species of the plasma, for any ionisation degree, in any explored pressure and explored fluence. During the first times after laser impact, plasma is highly non-uniform and moves forward only one dimension. Afterwards, plasma expands uniformly in three dimensions. From collaboration with the LP3 laboratory (Marseille University), we succeeded in estimating plasma parameters (temperature, electronic density, thickness) from fits of experimental spectra with simulated ones. From those fits, we bore out the correlation between plasma non-uniformity and expansion kind. By spectral analysis it was possible to identify and quantify pollutants from targets. Depending on the pollutant, we were able to estimate weak concentrations, as low as few tens ppm.

Keywords: Laser ablation, emission spectroscopy, plasma propagation, non-uniform plasma, spectrum simulation.