

Université de Montréal

**Étude par dynamique moléculaire de l'ablation par impulsions laser ultrabrèves
de cibles nanocristallines**

par
Maxime Gill-Comeau

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

5 juillet, 2011

© Maxime Gill-Comeau, 2011.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude par dynamique moléculaire de l'ablation par impulsions laser ultrabrèves
de cibles nanocristallines**

présenté par:

Maxime Gill-Comeau

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Normand Mousseau,	président-rapporteur
Laurent J. Lewis,	directeur de recherche
Michel Meunier,	membre du jury

Mémoire accepté le: 4 juillet 2011

RÉSUMÉ

L'ablation de cibles d'Al nanocristallines (taille moyenne des cristallites $d = 3,1$ et $6,2$ nm) par impulsions laser ultrabrèves (200 fs) a été étudiée par l'entremise de simulations combinant la dynamique moléculaire et le modèle à deux températures (*two-temperature model*, TTM) pour des fluences absorbées allant de 100 à 1300 J/m². Nos simulations emploient un potentiel d'interaction de type EAM et les propriétés électroniques des cibles en lien avec le TTM sont représentées par un modèle réaliste possédant une forme distincte dans le solide monocristallin, le solide nanocristallin et le liquide. Nous avons considéré l'effet de la taille moyenne des cristallites de même que celui de la porosité et nous avons procédé à une comparaison directe avec des cibles monocristallines. Nous avons pu montrer que le seuil d'ablation des métaux nanocristallins est significativement plus bas, se situant à 400 J/m² plutôt qu'à 600 J/m² dans le cas des cibles monocristallines, l'écart étant principalement dû à l'onde mécanique plus importante présente lors de l'ablation. Leur seuil de spallation de la face arrière est aussi significativement plus bas de par la résistance à la tension plus faible (5,40 GPa contre 7,24 GPa) des cibles nanocristallines. Il est aussi apparu que les contraintes résiduelles accompagnant généralement l'ablation laser sont absentes lors de l'ablation de cibles d'aluminium nanocristallines puisque la croissance cristalline leur permet d'abaisser leur volume spécifique. Nos résultats indiquent aussi que le seuil de fusion des cibles nanocristallines est réduit de façon marquée dans ces cibles ce qui s'explique par la plus faible énergie de cohésion inhérente à ces matériaux. Nos simulations permettent de montrer que les propriétés structurelles et électroniques propres aux métaux nanocristallins ont toutes deux un impact important sur l'ablation.

Mots clés: ablation laser, aluminium, impulsions ultrabrèves, métaux nanocristallins, dynamique moléculaire, two-temperature model

ABSTRACT

The ablation of nanocrystalline (mean crystallite size $d = 3.1$ and 6.2 nm) Al targets by ultrashort (200 fs) laser pulses was studied using hybrid simulations combining molecular-dynamics and the two-temperature model (TTM) for a range of absorbed fluence of 100 to 1300 J/m^2 . Our simulations employ an EAM interatomic potential and the TTM-related electronic properties are modelled using three distinct functions to represent the monocrystalline solid, the nanocrystalline solid, and the liquid in an accurate way. Comparison between targets displaying two mean grain sizes, porous targets, and monocrystalline targets are reported. This study showed a significantly reduced ablation threshold of 400 J/m^2 instead of the 600 J/m^2 obtained for the single crystals, the discrepancy being mainly accounted for by an increase in the magnitude of the pressure wave generated during ablation. The spallation threshold of the back side of the target is also reduced owing to a lower tensile strength (5.40 GPa against 7.24 GPa). This work also allowed to discover that residual stress generally associated with laser ablation is totally absent in nanocrystalline samples as crystal growth provides a mechanism for volume reduction near the melting temperature. Furthermore, our results demonstrate that the melting threshold shows an important decrease and the melting depth an important increase in the nanocrystalline samples which can be explained by their lower cohesion energy. Our simulations shed light on the fact that a realistic modelling of both structural and electronic properties of the nanocrystalline target is important to produce a reliable representation of laser ablation.

Keywords: laser ablation, aluminium, ultrashort pulses, nanocrystalline metals, molecular-dynamics, two-temperature model

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES ANNEXES	xvi
LISTE DES SIGLES	xvii
DÉDICACE	xviii
REMERCIEMENTS	xix
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Ablation laser	1
1.2 Métaux nanocristallins	4
1.3 Motivation	6
1.4 Plan du travail	9
CHAPITRE 2 : MÉTHODOLOGIE	11
2.1 L'algorithme DM-TTM	11
2.1.1 Mise en contexte	11
2.1.2 Le <i>two-temperature model</i> (TTM)	12
2.1.3 Modèle DM-TTM	14
2.1.4 Capacité thermique et conduction thermique électronique à haute température	16

2.1.5	Modifications à l'algorithme d'Ivanov et Zhigilei	19
2.1.6	Paramètre de couplage électron-phonon	21
2.1.7	Paramètres d'absorption	22
2.1.8	Détermination de l'état microscopique	24
2.1.9	Conclusion	25
2.2	Production d'échantillons nanocristallins	26
2.2.1	Mise en contexte	26
2.2.2	Méthodes numériques utilisées pour produire des échantillons .	28
2.2.3	Description de notre algorithme pour la production d'échantillons nanocristallins	30
2.3	Description des simulations	31
2.3.1	Description des cibles utilisées	31
2.3.2	Description des paramètres de la dynamique moléculaire	33
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET ANALYSE		36
3.1	Généralités	36
3.1.1	Description des processus impliqués dans l'ablation	36
3.1.2	Rendement d'ablation	39
3.1.3	Atteinte de l'équilibre des températures électroniques et ioniques	41
3.1.4	Profil de température lors de l'atteinte de l'équilibre	46
3.1.5	Conclusion	48
3.2	Phénomènes mécaniques liés à l'ablation	49
3.2.1	Présentation générale	49
3.2.2	Amplitude de l'onde	54
3.2.3	Propagation de l'onde et taux de déformation	59
3.2.4	Rupture sous tension	67
3.2.5	Contraintes résiduelles	71
3.2.6	Conclusion	75
3.3	Zone affectée par la chaleur et fusion	76
3.3.1	Front de fusion, introduction	76

3.3.2	Profondeur de fusion	77
3.3.3	Cinétique de fusion	79
3.3.4	Comparaison des cibles	87
3.3.5	Croissance cristalline et resolidification	91
3.3.6	Conclusion	94
CHAPITRE 4 : CONCLUSION		95
BIBLIOGRAPHIE		100

LISTE DES TABLEAUX

2.I	Fonctions employées par le TTM.	26
2.II	Paramètres employés par le TTM valides pour l'aluminium.	27
2.III	Propriétés des échantillons utilisés dans nos simulations	33
2.IV	Densité [89], module de déformation [89], module de cisaillement [90] et coefficient d'expansion thermique volumétrique [89] à 300 K de même que température de fusion [91] et enthalpie de fusion [91] obtenus par simulations de cibles monocristallines et les valeurs expérimentales correspondantes.	35
3.I	Module de déformation [89], module de cisaillement [90] et coefficient d'expansion thermique volumétrique [89] de chaque cible et les valeurs expérimentales correspondantes.	50
3.II	Fluence, tension maximale, taux de déformation et température locale associée au seuil de cavitation pour chaque échantillon.	67
3.III	Fluence, tension maximale et taux de déformation associés au seuil de spallation de la face arrière de même qu'au seuil de dommages de la face arrière pour chaque échantillon.	69
3.IV	Densité moyenne [89], enthalpie de fusion [91] des cibles, $\Delta E = E(T_{fn}) - E(300\text{ K})$ et les valeurs expérimentales correspondantes. *Le passage de l'onde de compression amène un compactage irréversible sur une épaisseur de l'ordre de 200 nm et c'est dans ce milieu plus dense que se propage réellement le front de fusion pour les temps supérieurs à $t \sim 10$ ps.	88
4.I	Liste des différences observées entre l'ablation de cibles monocristallines (MC) et nanocristallines (NC) et leur origine (élec. dénote une origine d'ordre électronique alors que stru. dénotes une origine d'ordre structurel).	97

4.II	Liste des différences observées entre l'ablation de cibles nanocristallines avec $d = 6,2$ nm (NC) et nanocristallines avec $d = 3,1$ nm (NC31) et leur origine.	97
4.III	Liste des différences observées entre l'ablation de cibles nanocristallines denses (NC) et nanocristallines avec 7 % de porosité (NCp) et leur origine.	98
4.IV	Liste des différences observées entre l'utilisation d'un modèle tenant compte de l'état cristallin du système (MC) et un modèle associé uniquement aux propriétés du solide (MCs) et leur origine. .	99

LISTE DES FIGURES

- 1.1 Représentation schématique de la production de films minces par la méthode de Pulsed Laser Deposition (PLD) : le laser frappe une cible possédant la stoechiométrie voulue provoquant l'expulsion de matière à la surface de celle-ci. La matière frappe ensuite le substrat et vient s'y agréger selon les conditions de pression et de température présentes dans la chambre d'ablation. Tiré de la réf. [5]. 2
- 1.2 Représentation schématique montrant l'effet de la diminution de la taille des grains sur le rapport entre la fraction cristalline du volume d'un cristal et la fraction désordonnée par la présence des joints de grains. Les sections ombragées représentent la région où l'ordre cristallin est réduit pour accommoder les différences d'orientation cristalline entre le grain et ses voisins. 5
- 1.3 Trois types de cibles utilisées pour étudier l'impact des joints de grains sur l'ablation laser : a. cible monocristalline ; b. cible polycristalline avec une explication schématique tirée de Lai et Huang [40] ; c. cible nanocristalline. Dans chaque cas, l'irradiation proviendra du haut de la figure. Le paramètre de centrosymétrie a été utilisé pour illustrer la différence entre les cibles a et c et, sur la figure b, les atomes des deux grains sont représentés avec des tons de gris différents. 8
- 2.1 Représentation schématique du modèle DM-TTM (inspiré d'Ivanov et Zhigilei [26]) : le système électronique est représenté par une simulation en volumes finis (partie supérieure du schéma) et il interagit avec la simulation DM (partie inférieure du schéma) en échangeant de l'énergie avec celui-ci dans chaque tranche contenant au moins un atome. 15

2.2	Paramètre de diffusion électronique K_e en fonction de la température électronique T_e ($T_i = 1000$ K) selon différentes approximations : a. $K_e(T = 300$ K) = 235 W/mK ; b. éqs. 2.6 et 2.7 ; c. éqs. 2.6 et 2.8 ; d. éq. 2.10 ; e. éqs. 2.6 et 2.11-2.13 (notre modèle, cible solide) ; f. éqs. 2.6, 2.11, 2.12 et 2.13 (notre modèle, cible liquide) et g. éqs. 2.6, 2.11-2.13 et 2.15-2.17 (notre modèle, cible nanocristalline $d = 5$ nm).	20
2.3	Paramètre de couplage électron-phonon selon différentes approximations : a. valeurs tirées de Lin et coll. [28] ; b. valeurs de a modifiées pour un échantillon nanocristallin (éqs. 2.20 et 2.21) pour $d = 6,2$ nm et $T_i = T_e$; c. valeurs de a modifiées pour un échantillon nanocristallin (équations 2.20 et 2.21) pour $d = 6,2$ nm et $T_i = 1000$ K et d. valeurs de a modifiées pour un échantillon liquide (éq. 22) avec $T_i = T_e$	23
2.4	Production d'un échantillon nanocristallin par cristallisation : on dispose d'abord des nanocristaux dans un liquide puis on abaisse la température pour que les atomes en phase liquide s'agglomèrent aux nanocristaux.	29
2.5	Production d'un échantillon nanocristallin par compression de nanoparticules : on dispose les nanoparticules puis on applique une pression en réduisant la taille du volume de simulation. On remarque que les particules ont tendance à subir une rotation pour mieux accommoder l'augmentation de pression.	29
2.6	Production d'un échantillon nanocristallin par la méthode des polyèdres de Voronoï : on dispose aléatoirement des germes qui serviront à créer le diagramme de Voronoï dans le volume de simulation puis on leur assigne une orientation cristalline. On remplit ensuite chaque polyèdre en disposant des atomes à partir du germe selon l'orientation cristalline prédéterminée et on complète en supprimant les atomes placés trop près d'un de leurs voisins.	30

2.7	Cibles de $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ après relaxation, représentatives des cibles NC/NCmc, MC/MCs, NCp et NC31. Le code de couleur représente le paramètre de centrosymétrie (CSP) de chaque atome.	34
3.1	Les principales étapes de l'ablation ($F = 1300 \text{ J/m}^2$). $t = 0,4 \text{ ps}$: absorption du laser par les électrons de conduction, la température ionique demeure relativement faible. $t = 4 \text{ ps}$: l'équilibre entre électrons et ions est atteint, la cible fond. $t = 20 \text{ ps}$: l'onde bipolaire est formée. $t = 50 \text{ ps}$: cavitation de la face avant et propagation de l'onde vers l'arrière. $t = 110 \text{ ps}$: l'onde est réfléchie et la tension est maximale. $t = 120 \text{ ps}$: spallation de la face arrière.	38
3.2	Épaisseur de la cible expulsée lors de l'ablation en fonction de la fluence pour chaque échantillon.	39
3.3	Fraction de l'énergie absorbée totale se trouvant sous forme d'énergie cinétique électronique en fonction du temps pour différentes fluences dans l'échantillon NC.	42
3.4	Fraction de l'énergie absorbée totale se trouvant sous forme d'énergie cinétique électronique en fonction du temps pour chaque échantillon et $F = 300 \text{ J/m}^2$	43
3.5	Fraction de l'énergie absorbée totale se trouvant sous forme d'énergie cinétique électronique en fonction du temps pour chaque échantillon et $F = 1000 \text{ J/m}^2$	44
3.6	Temps de retour à l'équilibre en fonction de la fluence pour chaque échantillon.	45
3.7	Profil de température ionique après 10 ps pour $F = 1000 \text{ J/m}^2$ pour chaque échantillon.	47

3.8	a. Représentation schématique de l'évolution d'une inhomogénéité de densité/pression : l'inhomogénéité est caractérisée initialement par une amplitude donnée et une vitesse des particules associées nulles. Celle-ci se scinde ensuite en deux ondes possédant la moitié de cette amplitude et ayant des vitesses opposées. b. On peut représenter la réflexion à une interface comme la rencontre de l'onde initiale f_1 et d'une onde f_2 dont l'amplitude est inversée et qui circule en sens inverse. Les schémas sont tirés des références [96](a) et [97](b).	51
3.9	Profils de pression au début de la simulation dans la cible MC pour $F = 1000 \text{ J/m}^2$	52
3.10	Évolution de la pression dans la cible MC en fonction du temps pour $F = 1000 \text{ J/m}^2$. Chaque point de la figure représente la pression moyenne dans une tranche au temps et à la profondeur donnée.	53
3.11	Pression maximale enregistrée en fonction de la fluence pour chaque échantillon.	54
3.12	Tension maximale enregistrée près de la face avant en fonction de la fluence pour chaque échantillon. Les étoiles correspondent au seuil de cavitation pour chaque cible.	56
3.13	Tension maximale enregistrée près de la face arrière en fonction de la fluence pour chaque échantillon. Les étoiles correspondent au seuil de spallation pour chaque cible.	58
3.14	Vitesse de propagation de l'onde de choc en fonction de la fluence pour chaque échantillon.	60
3.15	Densité des échantillons en fonction de la pression.	62
3.16	Module de déformation K des échantillons en fonction de la pression.	63
3.17	Module de cisaillement G des échantillons en fonction de la pression.	64
3.18	Explication de la méthode employée pour calculer le taux de déformation, la droite apparaissant sur la figure permet d'obtenir le taux de déformation moyen sur le front.	65

3.19	Taux de déformation en fonction de la fluence pour chaque échantillon.	66
3.20	Progression de la cavitation près de la face avant de la cible NC. Le code de couleur indique l'énergie potentielle de chaque atome.	68
3.21	Étapes initiales de la spallation dans les cibles NC, MC et NC31.	72
3.22	Pression calculée en fonction de la déformation ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) selon z pour quatre cibles.	73
3.23	Profil de contrainte près de la surface dans les échantillons MC ($F = 300 \text{ J/m}^2$) et NC31 ($F = 200 \text{ J/m}^2$) pour $t = 100 \text{ ps}$	74
3.24	Section de la cible NC ($F = 200 \text{ J/m}^2$) près de l'interface solide-liquide pour $t = 0 \text{ ps}$ et $t = 100 \text{ ps}$. Le code de couleur indique le paramètre de centrosymétrie (CSP) de chaque atome.	75
3.25	Profondeur de fusion après 150 ps en fonction de la fluence pour chaque échantillon.	78
3.26	Profondeur de fusion après 150 ps en fonction de la fluence pour différents échantillons en version log-log.	79
3.27	Progression temporelle du front de fusion pour chaque échantillon et $F_{abs} = 300 \text{ J/m}^2$ et longueur de pénétration du laser (7,53 nm).	80
3.28	Progression temporelle du front de fusion pour chaque échantillon et $F_{abs} = 1000 \text{ J/m}^2$ et longueur de pénétration du laser (7,53 nm).	81
3.29	Détail de la progression temporelle du front de fusion pour la cible MC et $F_{abs} = 400 \text{ J/m}^2$. Le laser atteint sa puissance maximale à $t = 0,4 \text{ ps}$	82
3.30	Détail de la progression temporelle du front de fusion pour la cible MC et $F_{abs} = 1300 \text{ J/m}^2$. Le laser atteint sa puissance maximale à $t = 0,4 \text{ ps}$	83
3.31	Température ionique au front de fusion en fonction du temps pour chaque échantillon et $F_{abs} = 300 \text{ J/m}^2$	85
3.32	Température ionique au front de fusion en fonction du temps pour chaque échantillon et $F_{abs} = 1000 \text{ J/m}^2$	86

3.33	Profil du paramètre de centrosymétrie (CSP) indiquant le niveau de désordre de la cible NC ($F = 200 \text{ J/m}^2$) pour $t = 150 \text{ ps}$	93
I.1	Probabilité que l'électron soit arrêté à une profondeur donnée par unité de profondeur z pour différentes combinaisons des paramètres λ et $\nu\tau$	xxiv
I.2	Distribution d'énergie normalisée pour différentes fluences suite à l'absorption et à la propagation des électrons balistiques, de même que le profil correspondant à l'absorption seule.	xxvii
I.3	Longueur de pénétration effective en fonction de la fluence. . . .	xxviii

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Effet des électrons balistiques lors de l'irradiation	xx
-------------------	--	-----------

LISTE DES SIGLES

CSP	Centrosymmetry parameter/Paramètre de centrosymétrie
DM	Dynamique moléculaire
EAM	Embedded atom model
MC	Cible monocristalline
MCs	Cible monocristalline ayant des props. électroniques associées au solide
NC	Cible nanocristalline
NCmc	Cible nanocristalline ayant des props. él. associées au solide monocristallin
NCp	Cible nanocristalline poreuse
NC31	Cible nanocristalline ayant des cristallites de taille moyenne 3,1 nm
PLD	Pulsed laser deposition
TTM	Two-temperature model

À Kathy

REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord remercier le professeur Laurent J. Lewis de m'avoir donné la chance d'entreprendre ce projet. Il est un exemple de sagesse et de confiance idéal pour l'étudiant nerveux. Merci aussi à Suzanne Talon de m'avoir initié à la physique numérique et d'avoir facilité mon acclimatation à l'Université de Montréal. Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance envers Danny Perez qui, malgré que je l'aie à peine rencontré, a tracé les premiers sillons de mon parcours de même qu'à mes collègues Jean-Christophe, Christian et Laurent pour le partage de connaissances, d'anecdotes et d'humeurs.

Mes remerciements vont aussi à Dominique et à Benjamin qui demeurent fantastiques même après avoir tourné le dos à la physique. Finalement, je remercie ma famille et mon amour, Kathy, qui me supporte, me fait sourire et me donne envie d'en faire plus.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Ablation laser

L'ablation laser consiste en l'utilisation d'un laser de haute puissance pour causer l'éjection de matière à la surface d'un échantillon. Cette technique possède déjà une vaste gamme d'applications tant sur le plan technologique que sur le plan scientifique. Elle peut, par exemple, être utilisée pour l'usinage de pièces, que ce soit à l'échelle macroscopique ou microscopique, sa précision pouvant atteindre une fraction d'un micron [1]. Elle possède d'ailleurs de nombreux avantages sur les techniques d'usinage conventionnelles (mécaniques) [2] : son opération se fait sans contact ni contamination, elle permet un usinage tridimensionnel à l'aide d'un seul appareil, c'est une technique stable possédant un haut niveau de reproductibilité et ne nécessitant que peu de maintenance, elle s'applique aussi bien aux matériaux très durs qu'aux matériaux mous, elle permet de minimiser la perte de matériau lors d'une coupe et elle est très facilement automatisable. Pour toutes ces raisons, on l'emploie autant pour du prototypage et des applications de haute précision que pour de la production en série. La chirurgie bénéficie, elle aussi, de l'utilisation du laser. Bien que les opérations de correction de la vision (LASIK) constituent l'exemple le plus connu, le champ d'application du laser s'étend du traitement de l'émail dentaire à celui des tissus mous pour soigner des pathologies aussi diverses que l'apnée du sommeil et l'hypertrophie de la prostate [2].

De même, la matière éjectée lors de l'ablation peut être mise à contribution. L'ablation d'un solide dans un environnement liquide peut, par exemple, permettre de produire une solution de nanoparticules (voir par ex. [3]). On peut aussi l'utiliser directement dans le dépôt de couches minces, une technique nommée *Pulsed Laser Deposition* (PLD) [4]. Celle-ci consiste à disposer un substrat devant la plume d'ablation (la plume désigne l'ensemble des particules expulsées lors de l'ablation) pour que les particules présentes dans cette dernière viennent s'agréger sur le substrat. Il est alors possible de régler avec

passablement de finesse l'épaisseur, la cristallinité et la composition des couches en faisant varier les paramètres d'ablation. La figure 1.1 montre schématiquement ce processus.

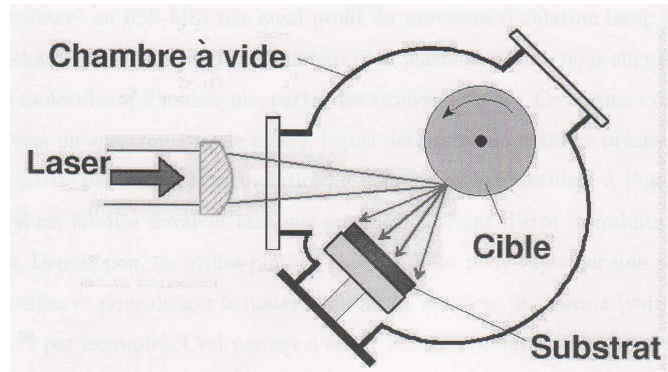


Figure 1.1 – Représentation schématique de la production de films minces par la méthode de Pulsed Laser Deposition (PLD) : le laser frappe une cible possédant la stoechiométrie voulue provoquant l'expulsion de matière à la surface de celle-ci. La matière frappe ensuite le substrat et vient s'y agréger selon les conditions de pression et de température présentes dans la chambre d'ablation. Tiré de la réf. [5].

Par ailleurs, l'ablation laser se prête fort bien à la recherche, principalement grâce à la possibilité qu'elle offre d'injecter une immense quantité d'énergie dans un très petit volume et dans un laps de temps excessivement court (il est possible de soumettre un volume inférieur à un micron cube à une puissance maximale allant au-delà de 0,1 GW à l'aide d'un système commercial [6]). Ceci permet, entre autres, d'étudier la matière dans des états thermodynamiques extrêmes, d'étudier les changements de phases ultrarapides et de soumettre un échantillon aux contraintes mécaniques les plus intenses qu'il soit possible de produire en laboratoire (la pression pouvant atteindre plus de 1 TPa [7]).

Un paramètre important lors de l'ablation est la durée de l'impulsion produite par le laser. En mettant à profit différents milieux amplificateurs et diverses méthodes pour moduler l'impulsion, il est maintenant possible de couvrir toute la plage séparant l'irradiation en continu et les impulsions d'une durée inférieure à une femtoseconde (10^{-15} seconde). Historiquement, les impulsions dites "longues" (de l'ordre de 1 ns et plus) et l'irradiation en continu furent les premières à être employées. Les mécanismes d'ablation sont alors plus simples à traiter théoriquement : la puissance du laser étant moindre

(se situant typiquement entre quelques milliwatts et quelques kilowatts), l'interaction laser-matière peut être prise en compte de manière semi-classique et l'évolution de la cible se décrit simplement par la thermodynamique [2, 8]. Il est possible de résumer le phénomène comme suit : les photons sont d'abord absorbés par les électrons qui relaxent presque instantanément (comparativement à l'échelle de temps caractéristique du système : la durée de l'impulsion) cette énergie sous forme de chaleur transférée aux ions. Ceci amène une augmentation de la température à la surface de la cible puis sa fusion et, finalement, sa vaporisation. Les atomes en phase gazeuse sont alors libres de se disperser dans le milieu ambiant, laissant derrière un cratère d'ablation d'une profondeur comparable à la longueur de pénétration du matériau (généralement 10-100 nm). Plusieurs milliers d'impulsions sont donc généralement nécessaires pour un usinage complet.

L'inconvénient majeur de ce processus est que la relaxation thermique dans la cible signifie que plus d'énergie est nécessaire à l'ablation d'une quantité de matière donnée et que passablement de chaleur est dissipée en périphérie de la zone irradiée [8]. Ceci correspond, de manière générale, à une perte d'intégrité de la cible (perte de stoechiométrie, formation de défauts cristallins, changement de phase, etc.), une diminution de la précision du travail accompli et, dans le cas de la chirurgie, un temps de convalescence prolongé. C'est pourquoi les lasers à impulsions brèves ($1 \text{ ps} < \text{durée de l'impulsion} < 1 \text{ ns}$) et ultrabrèves (durée de l'impulsion $< 1 \text{ ps}$) attirent de plus en plus l'attention. Leur puissance plus importante amène l'apparition de nouveaux mécanismes d'ablation se produisant sur des échelles de temps plus courtes, permettant d'expulser la matière plus rapidement et, de ce fait, d'évacuer une part importante de l'énergie injectée dans la cible.

La nature exacte des mécanismes menant à l'ablation ne fait pas encore consensus et semble varier selon le matériau irradié, la durée de l'impulsion et la fluence (puissance irradiée par unité de surface). De plus, plusieurs mécanismes se produisent simultanément dans la cible, selon la quantité d'énergie absorbée localement. On peut néanmoins les classer en trois catégories par ordre croissant d'énergie nécessaire à leur apparition [9, 10] : les phénomènes photomécaniques, photothermiques et l'explosion de Coulomb. L'explosion de Coulomb, correspondant à la formation de plasma, est caractérisée

par une expulsion massive des électrons de la cible menant à une perte de cohésion du solide et à sa désintégration par répulsion coulombienne [11–13]. L’ablation photomécanique est liée au fait que, l’augmentation de température de la zone irradiée se produisant de manière isochore, une onde mécanique intense et bipolaire (exerçant successivement une compression et une tension) est produite dans la cible et peut provoquer une rupture d’une partie de cette dernière, un phénomène nommé cavitation/spallation. Finalement, les phénomènes photothermiques incluent tous les autres types de changements de phase liés à l’augmentation rapide de la température et menant à l’ablation. L’explosion de phase [9, 10, 14–16] et la vaporisation [4, 8–10, 17] sont les plus souvent citées, mais la fragmentation [9, 17] et la décomposition spinodale [18, 19] ont aussi été proposées.

1.2 Métaux nanocristallins

Parallèlement, les matériaux nanostructurés prennent une place toujours grandissante dans le paysage technologique. Ainsi, on parle de matériau nanostructuré lorsque celui-ci possède des propriétés héritées d’une structure dont l’échelle de grandeur est moindre que 100 nm, mais supérieure à la taille de ses constituants atomiques/moléculaires (matériaux amorphes). Les métaux nanocristallins (nc) représentent un exemple fort intéressant dans ce domaine. Ceux-ci se distinguent de leur contrepartie polycristalline bien connue par la réduction de la taille de leurs cristallites et, conséquemment, par l’augmentation du rapport entre le volume constitué de joints de grains et les régions cristallines (voir la figure 1.2). Ce rapport peut atteindre près de 20% (en incluant les joints triples) dans un échantillon constitué de grains d’un diamètre moyen de 10 nm [20]. Cet état de fait amène une modification de plusieurs de leurs propriétés chimiques, thermodynamiques, électroniques et mécaniques. Bien que la méthode de synthèse employée puisse affecter les propriétés d’un échantillon, les caractéristiques suivantes ont été recensées pour les métaux nanocristallins [21] : une augmentation de la résistance à la corrosion localisée, une augmentation de la perméabilité à l’hydrogène, une diminution du champ coercitif pour les métaux magnétiques, une augmentation de la résistivité et une légère augmentation de la capacité calorifique.

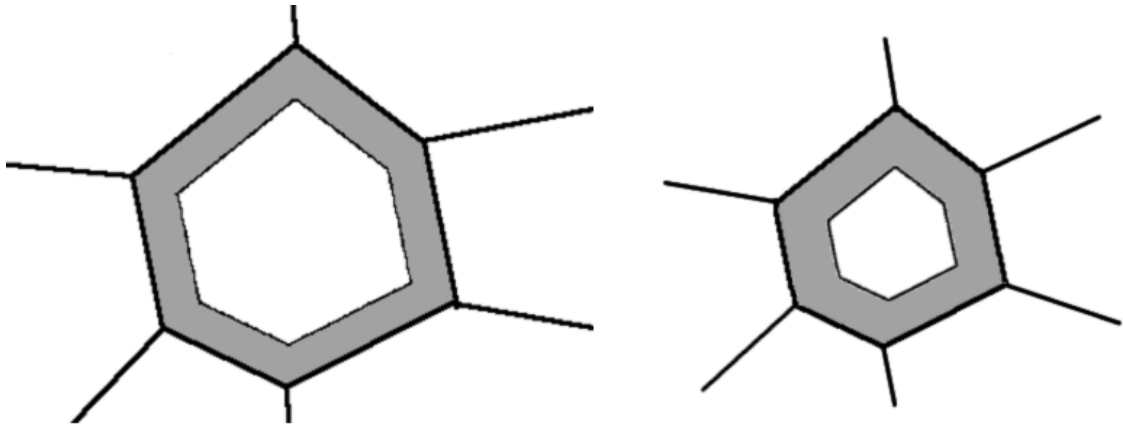


Figure 1.2 – Représentation schématique montrant l’effet de la diminution de la taille des grains sur le rapport entre la fraction cristalline du volume d’un cristal et la fraction désordonnée par la présence des joints de grains. Les sections ombragées représentent la région où l’ordre cristallin est réduit pour accommoder les différences d’orientation cristalline entre le grain et ses voisins.

Toutefois, l’intérêt pour les métaux nanocristallins vient principalement de leurs propriétés mécaniques. Il est connu que la dureté d’un métal augmente lorsque la taille moyenne de ses cristallites diminue, une propriété illustrée par la relation de Hall-Petch qui stipule que la limite d’élasticité d’un métal augmente comme $d^{-1/2}$ où d est le diamètre moyen des cristallites. Par contre, il semble que cette relation perde sa validité pour une taille de grains suffisamment petite (Meyers avance l’estimation $d < 25$ nm [22] et Malygin $d < 10-15$ nm [23]) auquel moment il semble survenir un changement du mécanisme de déformation dominant passant d’une déformation par migration des dislocations à une déformation par glissement des grains. Malgré une ductilité moindre du matériau et une augmentation du fluage, les métaux nanocristallins montrent aussi une résistance à la fatigue supérieure [24]. Pour ces raisons, ils constituent une option prometteuse pour des applications de structure ou pour des revêtements à haute résistance.

1.3 Motivation

L'ablation laser et les métaux nanocristallins ont en commun d'être appelés à une utilisation étendue dans la fabrication d'équipements dont la dureté est une qualité primordiale. Aussi, pour préserver les propriétés liées à la nature nanocristalline du matériau il est essentiel de minimiser la chaleur transmise à l'échantillon dans le but d'éviter la recristallisation. L'ablation laser possédant cet avantage sur les méthodes d'usinage mécaniques, elle s'avère être une option très intéressante, et ce, particulièrement dans le cas de l'utilisation d'impulsions brèves/ultrabrèves. Il vaut donc la peine de s'intéresser à l'application de l'ablation laser comme technique d'usinage applicable aux métaux nanocristallins. Sachant que cette technique met en scène des phénomènes thermodynamiques ultrarapides et des aspects mécaniques, il semble probable que les propriétés particulières des métaux nanocristallins se traduisent par une réponse à l'ablation significativement différente de ce qu'on peut observer lors de l'ablation de matériaux mono-/polycristallins. Le présent travail constitue donc une exploration de l'ablation par impulsions laser ultrabrèves des métaux nanocristallins et une tentative de comparaison de celle-ci avec l'ablation laser des métaux polycristallins traditionnels. Notre choix s'est arrêté sur l'aluminium parce que ce matériau est fort utilisé dans les applications de structure, que ses propriétés mécaniques et thermodynamiques sont bien connues et que son couplage électron-phonon est suffisamment fort pour le rendre applicable à nos simulations.

Un autre point commun entre l'ablation laser et les métaux nanocristallins est que l'étendue de nos connaissances à leur sujet a très rapidement progressé au cours de la dernière décennie, grâce, en bonne partie, aux contributions attribuables aux simulations de dynamique moléculaire (DM). En effet, ce n'est que récemment que les outils informatiques ont atteint la puissance nécessaire pour permettre de réaliser des simulations d'une taille suffisante pour étudier la nature mésoscopique de phénomènes tels que l'ablation laser et les matériaux nanocristallins. La DM possède deux avantages importants dans le cadre de telles études : en premier lieu, elle permet de s'affranchir des incertitudes expérimentales liées à la production d'échantillons nanocristallins. Les

pores, les impuretés, les contraintes résiduelles ou la texture dans l'orientation des grains sont quelques exemples d'artefacts dont la présence dépend directement du processus de synthèse et qui peuvent faire varier dramatiquement les propriétés d'un échantillon. En revanche, la DM permet de connaître parfaitement la microstructure initiale et son évolution. En second lieu, cette méthode possède l'avantage d'être tout à fait adaptée aux échelles de temps correspondant à l'ablation laser par impulsions ultrabrèves et permet de dresser un portrait complet d'un épisode d'ablation, ce qui demeure impossible à l'aide des techniques expérimentales actuelles.

Il n'existe, selon nos recherches, aucune étude appliquant la méthodologie de la DM à l'étude de l'ablation laser des métaux nanocristallins. La grande majorité des articles rapportant l'utilisation de la DM pour l'étude de l'ablation laser se penchent sur des échantillons monocristallins (mc) dans une géométrie *pseudo-1D* [9, 10, 15, 16, 25–38]. Ceci signifie que la cible est représentée par un cristal (ou une cristallite) ayant la forme d'un prisme et étant exempt de défauts cristallins (la direction cristalline [100] ou [111] étant généralement parallèle avec l'axe d'irradiation) recevant une quantité d'énergie également répartie sur tout le plan d'irradiation (voir la figure 1.3a). Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans le plan d'irradiation. On justifie cette configuration par l'argument selon lequel la zone irradiée dans une véritable expérience, de même que la taille d'une cristallite (toutes deux de l'ordre de quelques microns ou plus) sont beaucoup plus étendues que la cible utilisée lors de la simulation.

Il existe néanmoins quelques exemples d'utilisations de configurations différentes qu'il est pertinent de noter dans le cadre de la présente investigation. Une série d'articles de Huang et Lai [39–42] traite de la simulation de l'ablation laser sur un unique joint de grains parallèle à la surface d'une cible de Lennard-Jonesium tel qu'illustré à la figure 1.3b. Leurs simulations montrent que, la région du joint de grain étant déjà un point faible du matériau, l'augmentation de la température exacerbe encore un peu cette faiblesse et rend cette zone vulnérable aux mécanismes d'ablation photomécaniques accompagnant l'emploi d'impulsions brèves/ultrabrèves. Cependant, la configuration choisie pour leur étude représente une situation bien particulière et il est difficile d'extrapoler leurs résultats à des échantillons possédant plusieurs grains et des joints orientés de ma-

nière quelconque par rapport à la surface de l'échantillon.

Par ailleurs, une étude effectuée par Lin et coll. [43] utilise la même configuration *pseudo-1D* (conditions limites périodiques, irradiation égale dans le plan), mais en utilisant un mince (20,46 nm) film d'or nanocristallin ($d = 8$ nm). Cette géométrie est illustrée à la figure 1.3c. Par contre, les auteurs portent plutôt leur attention sur le phénomène de la fusion des métaux nanocristallins. En effet, les conditions de simulations utilisées (fluence faible, cible mince, matériau possédant un faible couplage électron-phonon) ne permettent pas l'éjection de matière à la surface de la cible. Toutefois, leur analyse permet de découvrir que la fusion est favorisée par la nature nanocristalline de l'échantillon, celle-ci amenant même la cible à fondre complètement malgré que sa température soit inférieure à la température de fusion à l'équilibre du potentiel d'interaction employé.

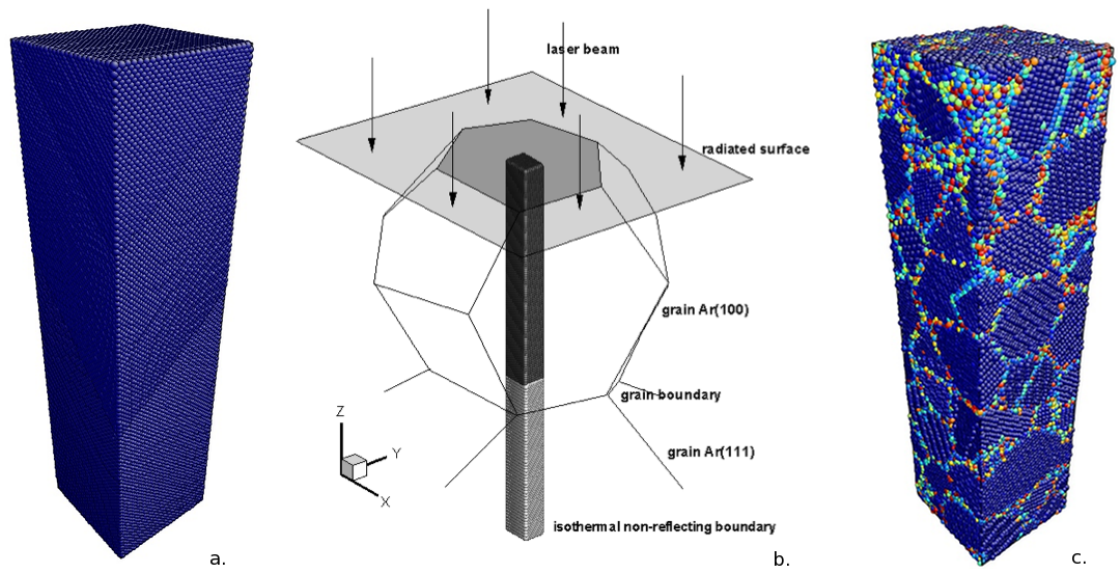


Figure 1.3 – Trois types de cibles utilisées pour étudier l'impact des joints de grains sur l'ablation laser : a. cible monocristalline ; b. cible polycristalline avec une explication schématique tirée de Lai et Huang [40] ; c. cible nanocristalline. Dans chaque cas, l'irradiation proviendra du haut de la figure. Le paramètre de centrosymétrie a été utilisé pour illustrer la différence entre les cibles a et c et, sur la figure b, les atomes des deux grains sont représentés avec des tons de gris différents.

Du côté expérimental, il ne semble pas non plus exister d'étude s'attardant spécifiquement à contraster l'ablation par laser des métaux nanocristallins à l'ablation des

métaux polycristallins traditionnels. Par contre, une telle étude a été effectuée avec pour objet des revêtements de diamants monocristallins et nanocristallins [44]. Les principales différences observées sont une plus grande efficacité de l'ablation (une plus grande quantité de matériau éjectée par impulsion) pour l'échantillon nanocristallin de même qu'une surface résultante plus lisse pour ce dernier. Le premier point serait, selon les auteurs, imputable à une plus faible diffusion de la chaleur et possiblement à un taux d'absorption plus élevé pour ce même échantillon, alors que le second point s'expliquerait par une rupture du matériau suivant les joints de grains plutôt que par la propagation de microfractures.

De plus, un sujet connexe, l'ablation et le traitement de surface par laser d'alliages métalliques amorphes, a fait l'objet de quelques études [45–49]. Leurs conclusions vont généralement dans le même sens : premièrement, l'ablation de métaux amorphes permet l'éjection de plus de matière à chaque impulsion, ce qui est principalement dû à la moindre conductivité thermique des métaux amorphes (propriété partagée, quoique dans une moindre mesure, par les métaux nanocristallins). Deuxièmement, l'ablation amène une cristallisation allant de très faible à nulle dans la zone affectée par la chaleur (*heat-affected zone*). Cette conclusion ne peut toutefois pas être directement transférée aux métaux nanocristallins étant donné que les alliages amorphes sont généralement conçus pour que leurs propriétés chimiques empêchent la ségrégation des espèces et la formation d'une phase cristalline même après une certaine période de recuit.

1.4 Plan du travail

Ce travail s'articulera donc comme suit : tout d'abord, le chapitre 2 servira à présenter la méthodologie employée lors de cette étude. À la section 2.1 nous décrirons le modèle utilisé pour représenter l'interaction entre le laser et la cible. Nous verrons que ce modèle, le DM-TTM, permet de représenter cette interaction dans les métaux avec un niveau de réalisme intéressant et permet de facilement comparer des matériaux dont les propriétés électroniques sont différentes. Ensuite, la section 2.2 servira à expliquer la méthodologie liée à la production de nos échantillons nanocristallins. La section 2.3

conclura le volet méthodologique en résumant les autres aspects importants de nos simulations. La deuxième partie de ce mémoire, le chapitre 3, sera constituée des résultats de nos simulations ainsi que d'une analyse de ceux-ci. Cette partie sera divisée en trois points : la section 3.1 présentera des éléments généraux comme une explication du déroulement de l'ablation de même qu'une analyse de la relaxation de l'énergie électronique et du rendement d'ablation. La section 3.2 aura pour objet les phénomènes mécaniques en lien avec l'ablation par impulsions ultrabrèves comme la génération d'une onde de choc et la fracture des cibles sous tension. Finalement, la section 3.3 s'attardera à décrire la zone affectée par la chaleur et comment celle-ci varie d'un matériau à l'autre.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE

2.1 L'algorithme DM-TTM

2.1.1 Mise en contexte

Lorsqu'elles sont utilisées de manière adéquate (essentiellement, cela signifie l'emploi d'un potentiel d'interaction approprié et d'échantillons de taille suffisamment importante), les simulations de dynamique moléculaire possèdent, par rapport aux simulations en milieux continus, l'avantage de garantir un niveau de réalisme élevé sans devoir se baser sur des hypothèses dont la validité est difficile à vérifier et qui peuvent influencer dramatiquement les résultats. Notre étude s'appliquant à améliorer notre compréhension de l'ablation laser, il est nécessaire d'implémenter dans nos simulations un formalisme décrivant l'interaction laser-matière. Malgré que nous possédions les atouts requis pour traiter cet aspect par une application rigoureuse des lois de la mécanique quantique, l'algorithme résultant impliquerait une importante charge de calcul et nécessiterait de déterminer la valeur d'une myriade de paramètres (dont la structure de bandes et le spectre de phonons de chaque phase du système) ce qui restreindrait sévèrement les types de systèmes étudiés et leur taille.

Par contre, différentes études tendent à montrer que, lorsque la puissance laser absorbée est de l'ordre du seuil d'ablation et l'énergie des photons est suffisamment basse, l'absorption peut être traitée selon des modèles simples et, malgré tout, conserver une précision satisfaisante [50–52]. Dans ce cas, les effets reliés à l'ionisation sont négligeables et, le temps de thermalisation des degrés de liberté électroniques étant court en comparaison avec les échelles de temps propres à la simulation, il est possible de considérer que ceux-ci sont constamment en équilibre thermique entre eux et de traiter leur population de manière implicite. On considère alors que le laser agit comme une source de chaleur dont la distribution correspond au profil d'absorption.

Il existe différents algorithmes phénoménologiques de ce type. Dans certaines études,

on confère instantanément une énergie à la cible irradiée selon un profil d'absorption tenant compte de la diffusion de chaleur [33, 35, 42]. D'autres emploient un modèle dans lequel les photons ou les électrons ayant absorbé un photon répartissent leur énergie par l'entremise de "collisions" avec les atomes qui composent la cible [9, 10, 53]. Zhigilei et coll. [54] ont même proposé une méthode pour généraliser cette méthode aux solides moléculaires, baptisée le *breathing sphere model*. Celle-ci additionne au modèle préalablement cité un degré de liberté interne propre à chaque "molécule". C'est vers celui-ci que l'énergie des photons absorbés est transférée. Cette énergie est ensuite graduellement transmise aux autres degrés de liberté de la molécule par un ajustement de sa vitesse.

Dans le cas des métaux, l'absorption se produit par l'action collective des électrons de conduction selon le processus de bremsstrahlung inverse. Ainsi, l'énergie de chaque photon sera partagée entre plusieurs atomes. Par ailleurs, ces électrons étant moins fortement liés aux ions, l'équilibration des températures électroniques et ioniques peut nécessiter plusieurs picosecondes. Ceci se traduit par une augmentation graduelle de l'énergie de tous les atomes d'une zone donnée plutôt que par une augmentation instantanée de l'énergie d'un seul atome.

Dans ce contexte, l'emploi du *two-temperature model* (modèle à deux températures, TTM), qui sera décrit dans la prochaine section, constitue un compromis intéressant : il permet une représentation beaucoup plus réaliste que les études faisant totalement abstraction des électrons de conduction, mais il demeure plus efficace que les modèles traitant les électrons explicitement. De plus, il permet de décrire les propriétés électroniques de la cible avec un nombre restreint de paramètres qui sont facilement accessibles expérimentalement et qui permettent aisément de comparer entre eux les comportements de différents métaux.

2.1.2 Le *two-temperature model* (TTM)

Le TTM proposé par Anisimov et coll. [55] et dont les bases théoriques ont été posées par Qiu et Tien [56] tente de représenter de manière formelle l'absorption d'une impulsion laser dans un métal. Concrètement, il s'agit de modifier l'équation de la cha-

leur classique et de résoudre celle-ci pour les électrons de conduction et, parallèlement, pour les ions.

Les hypothèses sous-tendant ce modèle sont les suivantes : tout d'abord, l'énergie irradiée est absorbée par les électrons de conduction du système. Ensuite, les collisions très fréquentes entre ceux-ci leur permettent d'atteindre un état d'équilibre thermodynamique local de manière pratiquement instantanée (par rapport à l'évolution thermodynamique du système d'ions) et, de ce fait, on peut considérer que chacune des populations (électrons de conduction et ions) possède en tout point et en tout temps une température définie et distincte. Aussi, les échanges de chaleur entre les électrons et les ions qui forment le cristal se font par émission et absorption de phonons dont les énergies sont très faibles par rapport à l'énergie cinétique d'un ion, ce qui signifie essentiellement que les échanges opèrent de manière continue et non par saut. Finalement, on pose que ces échanges de chaleur entre les deux systèmes dépendent seulement des propriétés thermodynamiques locales de la cible (la différence de température entre les deux populations en particulier). Bien entendu, toutes ces hypothèses possèdent un niveau de véracité variable. Néanmoins, de nombreuses études démontrent que les résultats obtenus à l'aide du TTM reproduisent bien ceux produits par d'autres modèles plus complexes [50, 51, 56, 57], tout particulièrement dans la plage de fluences qui nous intéresse, c'est-à-dire près du seuil d'ablation.

Mathématiquement, on obtient :

$$C_e(T_e, \rho) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla (K_e(T_e, T_i, \rho) \nabla T_e) - G(T_e, T_i, \rho)(T_e - T_i) + Q(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

$$C_i(T_i, \rho) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \nabla (K_i(T_i, \rho) \nabla T_i) + G(T_e, T_i, \rho)(T_e - T_i) \quad (2.2)$$

où T_e représente la température locale des électrons, T_i la température locale des ions, ρ la densité locale, C_e la capacité calorifique du système électronique (généralement donnée par γT_e où γ est une constante propre au matériau), C_i la capacité calorifique des ions (souvent considérée constante), Q le terme source correspondant au profil d'absorption du laser, K_e la conductivité thermique des électrons, K_i la conductivité thermique des

ions (parfois négligée, car $K_i \ll K_e$) et G le paramètre de couplage électron-phonon (traditionnellement une constante). La plupart de ces paramètres sont facilement accessibles expérimentalement et ont été déterminés pour un bon nombre de métaux. En outre, lors de calculs analytiques ou de simulations en différences finies on complémente généralement l'algorithme par l'utilisation d'équations d'état. Toutefois, comme ces dernières sont souvent poussées à l'extérieure des bornes pour lesquelles leur exactitude est vérifiée (échelle microscopique, température et pression élevée et variant rapidement) et que leur prise en compte de la cinétique des changements de phases est souvent sommaire, leur pouvoir de prédiction s'en trouve limité.

2.1.3 Modèle DM-TTM

Pour combler les lacunes du TTM, la dynamique moléculaire (DM) est tout indiquée puisqu'elle permet naturellement de traiter les changements de phases dans la mesure où un potentiel d'interaction réaliste représentant le matériau choisi est à notre disposition (nous employons un potentiel de type EAM [58], une option populaire pour représenter l'aluminium et de nombreux autres matériaux). Ayant choisi d'emprunter cette avenue, il est nécessaire d'établir la méthodologie permettant d'y parvenir.

Basé sur les efforts d'Ivanov et Zhigilei [26], notre algorithme reprend les grandes lignes de leur travail. Nous résumerons néanmoins leur approche en plus de spécifier quelques modifications notables que nous y avons apportées : à la base, on découpe le domaine de simulation en cellules selon la géométrie qu'on tente d'exploiter (dans notre cas le domaine de simulation est divisé en tranches d'environ 1 nm d'épaisseur perpendiculaires à l'axe d'irradiation). Chaque tranche possède trois attributs importants pour le TTM : la température électronique T_e , la température ionique T_i et la densité ρ . Les valeurs de T_i et ρ sont calculées de la manière habituelle à l'aide de la DM. Par contre, T_e est calculée par une simulation en volumes finis, c'est-à-dire qu'on attribue à chaque tranche une température en résolvant numériquement l'éq. 2.1 pour chaque pas de temps. Cette simulation est superposée à la simulation de DM. Ainsi, l'évolution des deux systèmes est calculée alternativement à chaque pas de temps, de même que le transfert de chaleur dicté par le TTM. Chaque itération de notre algorithme commence

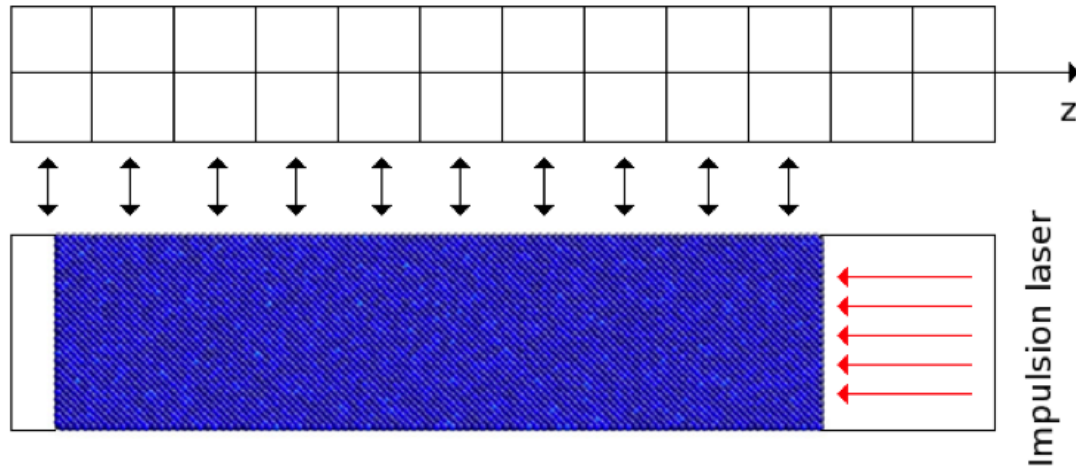


Figure 2.1 – Représentation schématique du modèle DM-TTM (inspiré d’Ivanov et Zhigilei [26]) : le système électronique est représenté par une simulation en volumes finis (partie supérieure du schéma) et il interagit avec la simulation DM (partie inférieure du schéma) en échangeant de l’énergie avec celui-ci dans chaque tranche contenant au moins un atome.

donc en calculant l’évolution de la température électronique dans chacune des tranches et la quantité de chaleur à transmettre aux ions. Ensuite, on ajuste la vitesse des ions en fonction de la chaleur transmise à la tranche à laquelle il appartient. Finalement, on procède au calcul de l’interaction entre les ions et à l’évolution dans le temps de ceux-ci.

Formellement, l’équation de la chaleur traitant les électrons (éq. 2.1) demeure la même, mais l’équation décrivant les échanges de chaleur entre les ions (éq. 2.2) doit être remplacée par une nouvelle équation du mouvement pour les ions :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \xi m_i \mathbf{v}_i^T \quad (2.3)$$

où ξ équivaut à (la démonstration est disponible dans l’article original) :

$$\xi = GV_{ir}(T_e - T_i) / \sum_i m_i (\mathbf{v}_i^T)^2 \quad (2.4)$$

avec m_i la masse d’un ion, \mathbf{r}_i sa position, \mathbf{F}_i la force qu’il subit et \mathbf{v}_i^T sa vitesse thermique

(qui est définie comme la vitesse de la particule de laquelle on soustrait la vitesse du centre de masse de sa tranche) et V_{tr} le volume d'une tranche. Au final, les variations de la température et la conduction thermique des ions sont prises en compte par l'algorithme de DM classique et le deuxième terme du membre de droite de l'éq. 2.3 garantit le transfert de chaleur entre les deux systèmes.

On remarquera qu'une analyse de von Neumann permet de montrer que la résolution numérique des équations du TTM est stable pour $\Delta t_{TTM} \leq 0,5(\Delta x)^2 C_e / K_e$ (Δt_{TTM} et Δx sont les pas d'intégration temporelle et spatiale, respectivement). Or, pour les valeurs typiquement employées lors de simulations, la valeur de Δt_{TTM} ainsi obtenue est passablement moindre que celle utilisée lors de la DM ($\Delta t_{TTM} \sim 0,01$ fs et $\Delta t_{DM} = 2,5$ fs). Il est donc nécessaire de séparer un pas d'intégration temporelle de la DM en plusieurs itérations TTM. On choisit alors les pas d'intégration tels que $n\Delta t_{TTM} = \Delta t_{DM}$ et on effectue n itérations du calcul de l'équation 2.1 pour chaque pas de temps de DM. On doit donc remplacer l'éq. 2.4 par :

$$\xi = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n G_k V_{tr} ((T_e)_k - T_i) / \sum_i m_i (\mathbf{v}_i^T)^2 \quad (2.5)$$

2.1.4 Capacité thermique et conduction thermique électronique à haute température

Par ailleurs, chacun des paramètres de l'éq. 2.1 est caractéristique du matériau étudié et doit être défini convenablement. Aussi, une des raisons qui nous ont poussé à choisir d'étudier des cibles d'aluminium est que, sa structure de bande étant simple, ses propriétés électroniques peuvent plus facilement être obtenues théoriquement et peuvent parfois être exprimées presque exactement sous des formes analytiques. Par exemple, pour la capacité thermique volumique C_e , nous opterons pour le choix d'Ivanov et Zhigilei en utilisant $C_e = \gamma T_e \rho^*$ ($\gamma = 91.2$ J/m³K²) où ρ^* est la densité normalisée ($\rho^* = \rho / \rho_0$ avec $\rho_0 = 2660$ kg/m³, obtenue à partir de simulations à 300 K), une approximation très acceptable pour l'Al lorsque $T_e \ll T_F$ [28, 59].

Dans le cas de K_e , plusieurs approximations existent (voir par exemple Schmidt et coll. [60]), valables sur une plage plus ou moins grande de températures. La première est

de simplement considérer K_e constant (et égal à la valeur mesurée expérimentalement à température et pression normales), mais celle-ci présente déjà une erreur significative au-delà de quelques centaines de kelvins. Au-delà de ce point, on utilise la formulation donnée par le modèle semi-classique de la conduction :

$$K_e(T_e, T_i, \rho) = C_e \overline{v^2} \tau / 3 \quad (2.6)$$

où $\overline{v^2}$ représente la vitesse au carré moyenne des électrons participants à la conduction et τ le temps de relaxation électronique, deux paramètres que l'on doit définir. À basse température ($T_e < 5000$ K) on peut choisir simplement que $\overline{v^2} = v_F^2$ et que :

$$\tau^{-1} = AT_i \quad (2.7)$$

où A est une constante propre au matériau représentant la fréquence des collisions électrons-ions.

De meilleures approximations existent tel que :

$$\tau^{-1} = \tau_{ei}^{-1} + \tau_{ee}^{-1} = AT_i + BT_e^2 \quad (2.8)$$

avec $B \ll A$ qui est une autre constante propre au matériau proportionnelle au taux de collisions électron-électron (très important à haute température). On peut aussi raffiner notre choix de $\overline{v^2}$ pour prendre en compte la levée de la dégénérescence électronique lorsque $T_e \sim T_F$. Inogamov et Petrov [59] suggèrent

$$\overline{v^2} = \sqrt{\left(\frac{6E_F}{5m_e}\right)^2 + \left(\frac{3k_B T_e}{m_e}\right)^2} \quad (2.9)$$

comme approximation aux résultats de leurs calculs de statistiques quantiques pour T_e élevée, et nous avons opté pour leur proposition.

Une autre approximation populaire proposée par Anisimov et Rethfeld [61] reproduit à la fois le comportement des eqs. 2.6 et 2.8 typique des basses températures et la

dépendance $K_e \propto T_e^{5/2}$, typique du plasma, à haute température. Elle s'exprime comme :

$$K_e = C \frac{(\theta^2 + 0,16)^{5/4} (\theta^2 + 0,44) \theta}{(\theta^2 + 0,092)^{1/2} (\theta^2 + b\theta_i)} \quad (2.10)$$

avec $\theta = T_e/T_F$ et $\theta_i = T_i/T_F$ et où C et b sont des constantes qu'on obtient en comparant la valeur à basse température de l'éq. 2.10 avec celle de l'éq. 2.6.

Un point important qui semble avoir été ignoré pendant de nombreuses années est que la diffusion thermique dépend de manière importante de l'état microscopique de la cible. Effectivement, les approximations citées plus haut rendent uniquement compte des propriétés électroniques d'une cible solide (et d'un plasma dans le cas de l'éq 2.10). Or, il est bien connu que la conductivité électrique d'un métal chute brusquement lorsqu'il fond (généralement d'un facteur ~ 2). Aussi, selon la loi de Wiedemann-Franz, la conductivité thermique et la conductivité électrique sont proportionnelles dans un métal (ce qui a été confirmé dans la phase liquide [62] et jusqu'à 10000 K [63]). Inogamov et Petrov [59] s'étant penché plus particulièrement sur le sujet, nous utilisons leur formulation du temps de relaxation qui, pour l'aluminium, s'exprime telle que :

$$\tau^{-1} = \tau_{ee}^{-1} + (\tau_{ei}^{sol} \text{ ou } \tau_{ei}^{liq})^{-1} \quad (2.11)$$

$$\tau_{ee}^{-1} = ((1,837 \times 10^6 T_e^2)^{-1} + (8,37 \times 10^{13} T_e^{0,28})^{-1})^{-1} \quad (2.12)$$

$$(\tau_{ei}^{sol})^{-1} = 3,2 \times 10^{11} T_i \quad (2.13)$$

$$(\tau_{ei}^{liq})^{-1} = \frac{0,72 \times 10^{14} T_i}{130 + 0,0367 T_i - 66700/T_i} \quad (2.14)$$

où τ_{ee} , τ_{ee}^{sol} et τ_{ee}^{liq} font référence au temps de relaxation dû à l'interaction électron-électron, dû à l'interaction électron-ion dans le solide et dû à l'interaction électron-ion dans le liquide, respectivement.

De même, on sait que la présence de joints de grains dans un échantillon peut diminuer significativement la conductivité thermique d'un métal. Mayadas et Shatzkes [64], en représentant le métal nanocristallin comme une succession de barrières de potentiel aléatoirement espacées, ont montré que le rapport entre la conductivité électrique d'un

métal nanocristallin et celle d'un métal monocristallin équivaut à :

$$\sigma_n/\sigma_m = 3 \left(\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right) \quad (2.15)$$

avec

$$\alpha = \frac{\ell R}{d(1-R)} \quad (2.16)$$

alors que la loi de Wiedemann-Franz admet :

$$K_n/K_m = \sigma_n/\sigma_m \quad (2.17)$$

où d correspond au diamètre moyen d'une cristallite, ℓ est le libre-parcours moyen de l'électron et R est un paramètre phénoménologique correspondant environ à la probabilité que l'électron soit réfléchi lorsqu'il atteint le joint de grain. Utilisant des valeurs obtenues par Nakamichi [65], Feldman et coll. [66] sont arrivés à la conclusion que la valeur de ce paramètre pouvait varier entre 0% et 51% en fonction du type de joint. Choisisant une valeur typique pour les joints n'étant pas des joints de macle (*twin boundaries*) nous utiliserons la valeur $R = 35\%$. Il est à noter que la loi de Widemann-Franz a été remise en question dans les matériaux nanocristallins [67, 68] et que la valeur de R réelle pourrait être inférieure à celle-ci.

2.1.5 Modifications à l'algorithme d'Ivanov et Zhigilei

Une différence significative de notre modèle avec celui proposé par Ivanov et Zhigilei est que nous avons opté pour une simulation en volumes finis plutôt qu'en différences finies. Ceci signifie que la résolution de l'éq. 2.1 s'effectue pour un ensemble de volumes (les tranches) plutôt qu'un ensemble de points (le centre des tranches), ce qui garantit une meilleure conservation de l'énergie lors du calcul de la diffusion. Dans ces circonstances, la diffusion se produit à l'interface entre deux cellules plutôt qu'à un point donné, il est donc nécessaire d'en arriver à calculer la diffusion de chaleur entre ces deux cellules en fonction de la température et de la densité dans chacune d'entre elles. Pour ce faire, on calcule d'abord une valeur de K_e pour chaque cellule et on obtient ensuite le transfert de

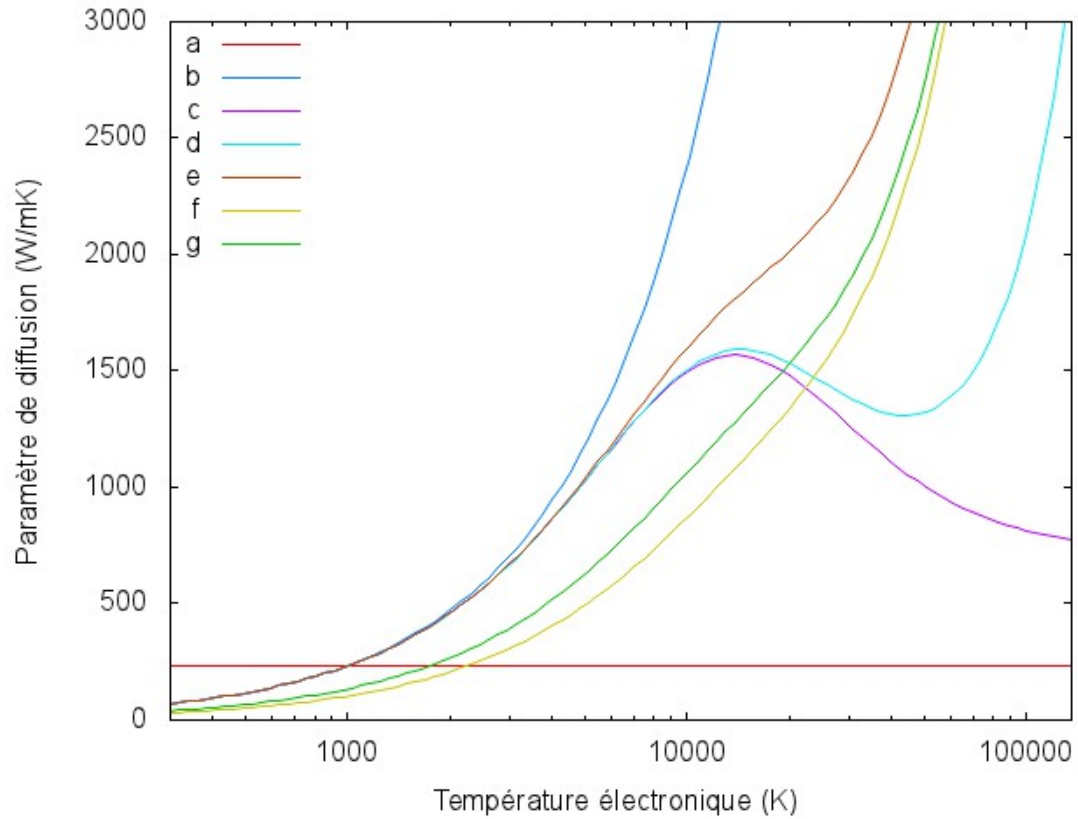


Figure 2.2 – Paramètre de diffusion électronique K_e en fonction de la température électronique T_e ($T_i = 1000$ K) selon différentes approximations : a. $K_e(T = 300$ K) = 235 W/mK ; b. éqs. 2.6 et 2.7 ; c. éqs. 2.6 et 2.8 ; d. éq. 2.10 ; e. éqs. 2.6 et 2.11-2.13 (notre modèle, cible solide) ; f. éqs. 2.6, 2.11, 2.12 et 2.13 (notre modèle, cible liquide) et g. éqs. 2.6, 2.11-2.13 et 2.15-2.17 (notre modèle, cible nanocristalline $d = 5$ nm).

chaleur par :

$$(K_e)_{ab} = \frac{2K_{ea}K_{eb}}{K_{ea} + K_{eb}} \quad (2.18)$$

la forme de cette fonction étant essentiellement motivée par la volonté d'avoir une fonction lisse et symétrique permettant une transition entre les deux cas limites dont le comportement physique est simple à prédire : premièrement, si une des cellules possède une densité nulle ($K_e = 0$), aucune diffusion n'est possible et, deuxièmement, si les deux cellules possèdent la même valeur pour K_e la diffusion devrait procéder selon cette valeur.

Un point important n'étant pas explicité dans l'article d'Ivanov et Zhigilei est la ges-

tion de la diffusion de masse. Étant donné que la capacité thermique électronique est une quantité extensive, nous avons simplement posé que la diffusion d'ions d'une cellule à une autre devait être accompagnée d'une diffusion d'énergie électronique proportionnelle au nombre d'atomes passant d'une cellule à l'autre.

2.1.6 Paramètre de couplage électron-phonon

Pour ce qui est de la valeur de G , le paramètre de couplage électron-phonon, le choix classique est de faire appel au résultat de Kaganov et coll. [69] :

$$G = \frac{\pi^2 m s^2 n_e}{6 \tau_{ei} T_i} \quad (2.19)$$

où m représente la masse d'un ion, s la vitesse du son dans le matériau et n_e le nombre d'électrons par unité de volume. En vertu du choix de l'éq. 2.10 pour définir τ_{ei} on obtient une valeur indépendante de la température. Toutefois, après avoir remarqué une grande disparité dans les valeurs mesurées de G , Lin et coll. [28] ont montré, en faisant appel à des calculs *ab initio*, que cette approximation devenait inacceptable lorsque la température électronique dépassait quelques milliers de kelvins et que G était plutôt une fonction de T_e dictée par la structure de bandes du matériau considéré. Nous rangeant à leurs arguments, nous avons emprunté leur approche et utilisé leurs données disponibles sur le web [70].

Par contre, ces valeurs doivent aussi être corrigées pour s'appliquer aux sections nanocristallines et liquides de la cible. La valeur de G pour l'aluminium nanocristallin a été déterminée par Hostetler et coll. [71] et ils tendent à montrer que l'effet semble être, en réalité, plutôt faible. Par contre, les cibles sondées par cette équipe sont extrêmement minces (13 nm) et les auteurs observent, par opposition, un effet assez net sur une cible d'or. Deux autres études [72, 73], se concentrant sur l'Au, ont été effectuées et ont révélé des résultats contradictoires (Elsayed-Ali et coll. présentent un effet significatif alors que Ma et coll. ne mesurent aucune différence entre les échantillons). Au final, il semble qu'il soit nécessaire de mieux comprendre l'importance de divers paramètres expérimentaux tels que l'interaction des couches métalliques avec leur substrat (voir

Hopkins et Norris [74]) avant de pouvoir en arriver à une conclusion définitive. Malgré tout, nous proposons l'approximation suivante, basée sur le résultat de Kaganov : le paramètre de couplage électron-phonon étant proportionnel à la fréquence de collisions entre les électrons et les ions ($G \propto \tau_{ei}^{-1}$), on peut supposer que dans un matériau nanocristallin les joints de grains auront le même effet de favoriser la relaxation de l'énergie électronique. Si on pose un temps de relaxation électron-joints de grains τ_{ej}^{-1} , le rapport des paramètres de couplage pour le métal nanocristallin et le métal monocristallin est donc donné par :

$$G_n/G_m = \frac{\tau_{ei}^{-1} + \tau_{ej}^{-1}}{\tau_{ei}^{-1}} \quad (2.20)$$

et on peut montrer facilement, en combinant les éqs. 2.6 et 2.17 que :

$$\tau_{ej}^{-1} = (\tau_{ee}^{-1} + \tau_{ei}^{-1}) \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_n} - 1 \right) \quad (2.21)$$

en gardant toujours à l'esprit que l'effet réel est possiblement plus faible. Pour ce qui est de l'aluminium liquide, il n'existe pas, à notre connaissance, de données quant à la valeur de G . Nous sommes donc forcés de nous rabattre sur une approximation du même type :

$$G_{liq} = \frac{G_{FEG} s_{liq}^2 \tau_{ei}^{sol}}{s_{sol}^2 \tau_{ei}^{liq}} \quad (2.22)$$

où $G_{FEG} = 2,91 \times 10^{17} \text{ W/m}^3\text{K}$ (calculé selon l'éq. 2.16 en utilisant les valeurs de de la référence [75]) représente la valeur de G calculée si la structure électronique du matériau était celle du gaz d'électrons libres. Ceci se justifie du fait que, suite à la fusion, la densité d'état électronique de l'aluminium a tendance à s'aplanir pour ressembler fortement à la fonction en $\varepsilon^{1/2}$ donnée par la théorie de Sommerfeld [76]. La vitesse du son dans le solide atteint 5100 m/s et 4200 m/s [77] dans le liquide.

2.1.7 Paramètres d'absorption

Pour finir, le terme source de l'éq. 2.1 présente une distribution temporelle gaussienne ($2\sigma = \tau_L = 200 \text{ fs}$) et un profil d'absorption décrit par la loi de Beer-Lambert

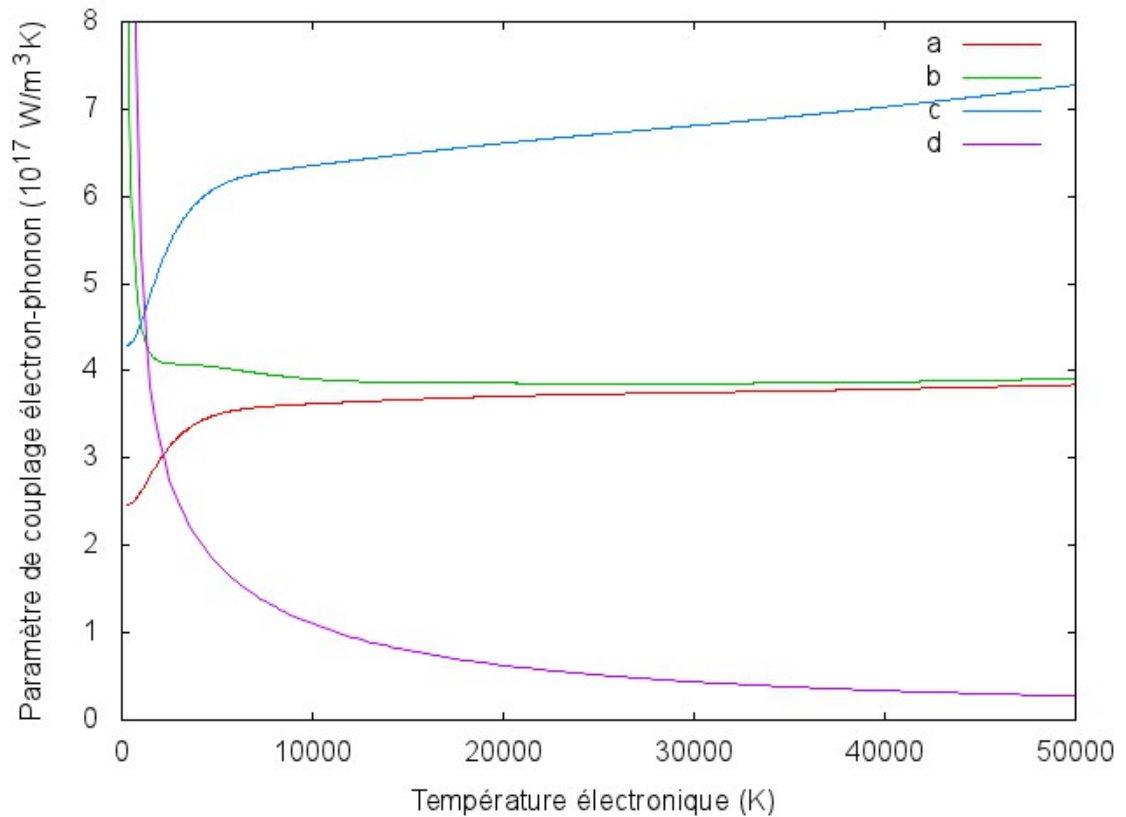


Figure 2.3 – Paramètre de couplage électron-phonon selon différentes approximations : a. valeurs tirées de Lin et coll. [28] ; b. valeurs de a modifiées pour un échantillon nanocristallin (éqs. 2.20 et 2.21) pour $d = 6,2$ nm et $T_i = T_e$; c. valeurs de a modifiées pour un échantillon nanocristallin (équations 2.20 et 2.21) pour $d = 6,2$ nm et $T_i = 1000$ K et d. valeurs de a modifiées pour un échantillon liquide (éq. 22) avec $T_i = T_e$.

(décroissance exponentielle) avec comme longueur de pénétration $\lambda = 7,53$ nm [78]. La question des électrons balistiques a été soulevée par d'autres chercheurs, mais à notre avis (voir Annexe I) il n'est pas nécessaire, dans le cadre de notre étude, de modifier le profil d'absorption à cause de ceux-ci. De plus, selon les résultats de Fisher et coll. [79] la réflectivité de la cible varie lentement en fonction de l'énergie absorbée pour la plage de fluences qui nous intéresse ; on peut donc considérer que le profil temporel d'absorption dans la cible est une fraction constante du profil temporel d'émission. Par ailleurs, étant donnée la présence d'inhomogénéités dans la densité de la cible nous opterons pour

la forme différentielle de la loi de Beer-Lambert :

$$E_n^{abs} = AI_n \rho^* \Delta z \Delta t / \lambda \quad (2.23)$$

où E_n^{abs} représente l'énergie absorbée dans la tranche n , A est l'aire d'une tranche et Δz correspond à l'épaisseur d'une tranche. Ainsi, la tranche $n + 1$ absorbe une énergie proportionnelle à :

$$I_{n+1} = I_n - E_n^{abs} / A \Delta t \quad (2.24)$$

et ainsi de suite, avec :

$$I_1(t) = \frac{F_{abs}}{\tau_L \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{-2(t-2\tau_L)^2}{\tau_L^2}} \Delta t \quad (2.25)$$

où F_{abs} est la fluence absorbée t est le temps courant et Δt le pas de temps de notre algorithme TTM. On obtient finalement une absorption de la forme :

$$E^{abs}(z, t) = \frac{AF_{abs}}{\lambda \tau_L \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{-2(t-2\tau_L)^2}{\tau_L^2}} e^{-\frac{z}{\lambda}} \Delta z \Delta t \quad (2.26)$$

2.1.8 Détermination de l'état microscopique

Nous avons maintenant déterminé quelles devaient être les propriétés électroniques d'une tranche de notre cible selon qu'elle soit monocristalline, nanocristalline ou liquide. Il devient maintenant nécessaire de déterminer au cours de la simulation quelle est la structure microscopique de chacune des tranches. Pour départager le solide du liquide, nous utilisons le paramètre de centrosymétrie (*centrosymmetry parameter*, CSP)[80]. Celui-ci est une propriété de chaque atome de notre simulation et se calcule selon :

$$CSP = \sum_{i=1}^{N/2} |\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_{i+N/2}|^2 \quad (2.27)$$

où la sommation s'effectue sur les $N/2 = 6$ paires de premiers voisins opposés de chaque atome. On commence donc par repérer les douze premiers voisins de notre atome. Pour six d'entre eux, on trouve ensuite le voisin situé à la position opposée par rapport à

l'atome dont on veut calculer le CSP. Ainsi, si une paire de voisins est située de manière symétrique par rapport à l'atome (sur un même axe et à même distance) leur contribution au CSP sera faible. Un atome situé dans un cristal parfait possédera donc un CSP de 0 \AA^2 . L'agitation thermique fera augmenter cette valeur quelque peu, mais au moment de la transition solide-liquide le CSP moyen passera brusquement d'environ 10 à 25 \AA^2 . Nous définissons donc le seuil de fusion à 20 \AA^2 ce qui nous permet de déterminer sans ambiguïté si une tranche est liquide ou solide. Des tests effectués pour déterminer l'impact de l'épaisseur des tranches utilisant des tranches de 0,74 nm et de 1,47 nm n'ont montré que de légères variations d'ordre quantitatif et aucune d'ordre qualitatif. Par exemple, un léger écart entre les températures électroniques a été observé (inférieur à 2 %) alors que l'écart sur les températures ioniques est de l'ordre des fluctuations statistiques (aussi inférieures ou égales à 2 %).

Pour ce qui est de la taille des cristallites du système, comme celle-ci ne change que très peu au cours de la simulation nous entrons simplement la valeur voulue lors de l'exécution. Cette valeur est obtenue en divisant le volume total de la cible au début de la simulation par le nombre de grains que celle-ci comporte pour obtenir le volume moyen de chaque grain. On trouve ensuite le diamètre moyen en approximant que les grains sont sphériques.

2.1.9 Conclusion

En conclusion, le modèle hybride DM-TTM permet de simuler l'interaction d'un laser avec une cible métallique avec un niveau de réalisme élevé en nécessitant une charge de calcul à peu près équivalente à celle imposée par une simulation DM conventionnelle. Cette méthode se résume par la résolution simultanée de l'équation décrivant les échanges de chaleur des électrons de conduction et des équations du mouvement des ions formant la cible. Les échanges de chaleur entre les deux systèmes sont dictés par un terme de couplage qui tend à rétablir l'équilibre entre leurs températures. De plus, on admet que l'absorption procède selon la loi de Beer-Lambert et que les propriétés électroniques de la cible changent selon que celle-ci soit en phase solide monocristalline, solide nanocristalline ou liquide. Ce modèle peut être appliqué à une vaste gamme

de métaux et d'alliages, mais nécessite de disposer d'un potentiel d'interaction entre les espèces atomiques (nous utilisons le potentiel EAM de l'aluminium proposé par Mishin et coll. [58], des propriétés d'absorption et de conduction de même que de la valeur du paramètre de couplage entre les deux populations (électrons et ions) du matériau choisi. Le tableau 2.I résume les équations importantes dans le calcul des propriétés de la cible et le tableau 2.II résume les paramètres qui ont été utilisés lors de nos calculs.

Propriété	Expression
K_e (mc)	$C_e v^2 (\tau_{ee}^{-1} + (\tau_{ei}^{sol})^{-1})^{-1} / 3$
K_e (nc)	$3 \left(\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right) K_e$ (mc)
K_e (liquide)	$C_e v^2 (\tau_{ee}^{-1} + (\tau_{ei}^{liq})^{-1})^{-1} / 3$
G (mc)	G_{Lin} [70]
G (nc)	$\frac{\tau_{ei}^{-1} + \tau_{ej}^{-1}}{\tau_{ei}^{-1}} G_{Lin}$
G (liquide)	$\frac{G_{FEG} s_{liq}^2 \tau_{ei}^{sol}}{s_{sol}^2 \tau_{ei}^{liq}}$
C_e	$\gamma T_e \rho^*$
$\overline{v^2}$	$\sqrt{\left(\frac{6E_F}{5m_e} \right)^2 + \left(\frac{3k_B T_e}{m_e} \right)^2}$
τ_{ee}^{-1}	$((1,837 \times 10^6 T_e^2)^{-1} + (8,37 \times 10^{13} T_e^{0,28})^{-1})^{-1}$
$(\tau_{ei}^{sol})^{-1}$	$3,2 \times 10^{11} T_i$
$(\tau_{ei}^{liq})^{-1}$	$\frac{0,72 \times 10^{14} T_i}{130 + 0,0367 T_i - 66700 / T_i}$
τ_{ej}^{-1}	$(\tau_{ee}^{-1} + (\tau_{ei}^{sol})^{-1}) \left(3 \left(\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right) - 1 \right)$
α	$\frac{\ell R}{d(1-R)}$
E^{abs}	$\frac{AF_{abs}}{\lambda \tau_L \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(t-2\tau_L)^2}{\tau_L^2}} e^{-\frac{z}{\lambda} \Delta z \Delta t}$

Tableau 2.I – Fonctions employées par le TTM.

2.2 Production d'échantillons nanocristallins

2.2.1 Mise en contexte

L'impact des méthodes de synthèse est probablement la principale pierre d'achoppement dans l'étude des métaux nanocristallins. Ceci s'illustre par des divergences importantes rapportées quant aux propriétés d'échantillons *a priori* semblables (même maté-

Paramètre	Valeur
γ	91,2 J/m ³ K ²
E_F	11,7 eV
R	0,35
τ_L	200 fs
λ	7,53 nm
G_{FEG}	$2,91 \times 10^{17}$ W/m ³ K
s_{sol}	5100 m/s
s_{liq}	4200 m/s

Tableau 2.II – Paramètres employés par le TTM valides pour l'aluminium.

riau et même taille moyenne des grains) produits par des méthodes différentes ou même par des méthodes similaires, mais par différentes équipes. L'existence et le mode d'action de l'effet Hall-Petch inverse (l'effet Hall-Petch consiste en l'augmentation de la limite d'élasticité avec la diminution de la taille des grains ; certains groupes ont produit des résultats montrant que l'effet s'inverse pour $d < 30$ nm) font, par exemple, encore l'objet de débats [22, 23, 81]. En outre, des propriétés telles que le module de compression ou la ductilité peuvent être affectées dramatiquement par des artefacts liés à la synthèse (la présence de pores, d'impuretés et contraintes résiduelles principalement) [22].

Il existe principalement quatre types de méthodes pour produire expérimentalement des échantillons nanocristallins d'un volume appréciable [82]. Le premier consiste en la consolidation d'une poudre nanométrique qui peut, à son tour, avoir été produite de différentes manières (par condensation, précipitation, broyage, etc.) sous haute pression et, possiblement, à haute température. Une attention spéciale doit alors être portée au processus pour s'assurer d'obtenir une densité élevée et une quantité d'impuretés négligeable. Une autre voie se nomme la déformation plastique intense (*severe plastic deformation*) et nécessite, comme son nom l'indique, de déformer un échantillon par torsion jusqu'à obtenir la taille de grains voulue. Cette technique est toutefois limitée à une distribution d'une taille moyenne de 100+ nm. La troisième méthode consiste à faire cristalliser un matériau amorphe en contrôlant soigneusement les paramètres de croissance cristalline. Le désavantage dans ce cas est, bien entendu, qu'il est nécessaire de pouvoir produire un échantillon amorphe du matériau désiré, ce qui s'avère difficile,

voire impossible pour plusieurs métaux. En dernier lieu, la méthode de synthèse par électrodéposition fait montre de belles possibilités. Bien qu'elle soit plutôt adaptée à la production de revêtements, il est néanmoins possible de la mettre à profit pour produire des échantillons d'une épaisseur de quelques millimètres [83]. Aussi, cette méthode permet un bon contrôle de la taille des grains et garantit l'absence de pores.

2.2.2 Méthodes numériques utilisées pour produire des échantillons

Comme la simulation a pour principal objectif de permettre une meilleure compréhension de la réalité expérimentale associée à cette classe de matériaux, il serait souhaitable de pouvoir reproduire aussi fidèlement que possible l'état microscopique des échantillons produits par les méthodes citées plus haut. Toutefois, cette tâche est compliquée étant donné que notre connaissance de ces matériaux demeure incomplète, particulièrement en ce qui a trait à la nature des joints de grains.

Ainsi, trois procédures sont généralement employées pour la production numérique d'échantillons nanocristallins. La première [84] consiste à fixer de petits cristaux possédant l'orientation voulue dans un volume de simulation qui est, par ailleurs, rempli d'autres atomes en phase liquide, telle que représentée à la figure 2.4. On diminue ensuite la température du mélange sous le point de fusion et on attend la stabilisation de l'énergie potentielle du système. Les atomes se seront alors agglomérés autour des cristaux et auront prolongé la structure cristalline de ceux-ci. L'échantillon final est donc totalement cristallin (outre les joints de grains) avec une distribution de la taille des cristallites déterminée par l'espacement initial des cristaux.

Une autre façon de faire (voir la figure 2.5) nécessite de disposer des nanoparticules dans le volume de simulation et, cette fois, de forcer la formation d'un échantillon nanocristallin en appliquant une pression extérieure [85, 86] (en se servant de l'algorithme de Parrinello-Rahman [87] par exemple). Celle-ci s'apparente évidemment aux techniques de consolidation de poudre, ce qui semble favoriser un résultat réaliste, mais elle partage aussi un inconvénient avec cette technique : il est difficile d'obtenir des échantillons à haute densité (95% et plus de la densité cristalline) sans générer d'importantes contraintes résiduelles dans l'échantillon. Expérimentalement, celles-ci peuvent être re-

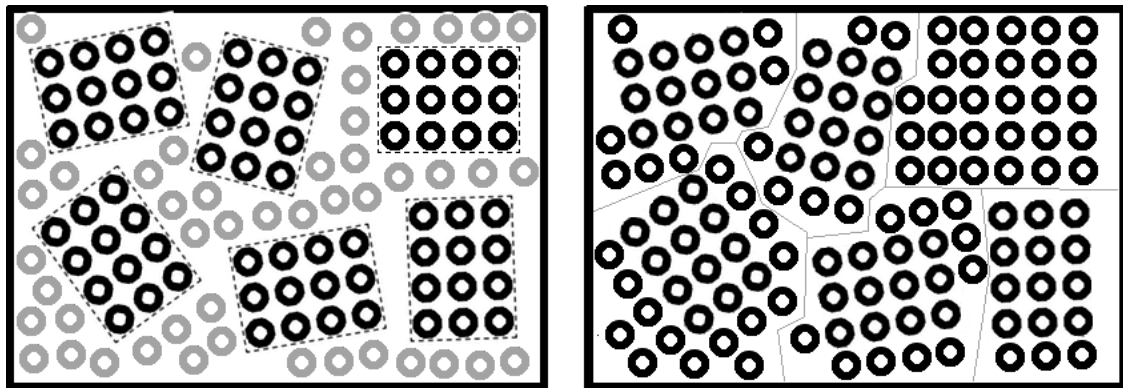


Figure 2.4 – Production d'un échantillon nanocristallin par cristallisation : on dispose d'abord des nanocristaux dans un liquide puis on abaisse la température pour que les atomes en phase liquide s'agglomèrent aux nanocristaux.

laxées par recuits, mais numériquement, cette situation exige des temps de simulation importants.

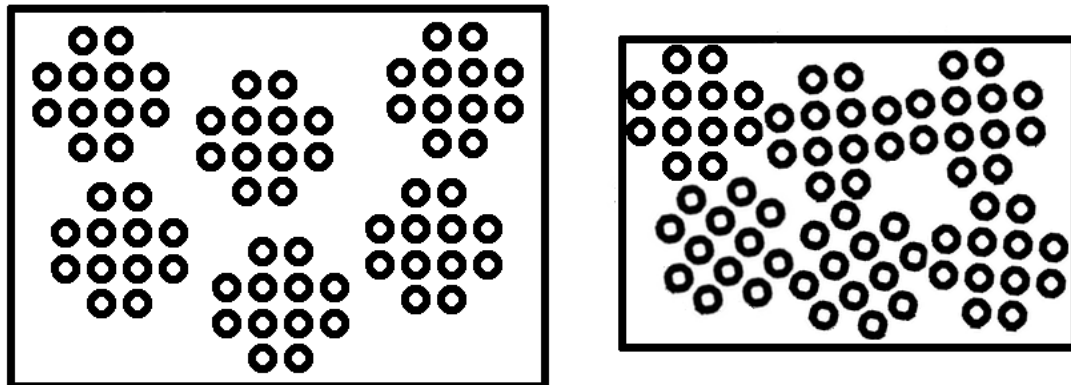


Figure 2.5 – Production d'un échantillon nanocristallin par compression de nanoparticules : on dispose les nanoparticules puis on applique une pression en réduisant la taille du volume de simulation. On remarque que les particules ont tendance à subir une rotation pour mieux accommoder l'augmentation de pression.

Finalement, une méthode très populaire, malgré qu'elle puisse sembler artificielle, est l'utilisation des polyèdres de Voronoï. Celle-ci, illustrée à la figure 2.6, consiste à découper le domaine de simulation en zones polyédrales et à remplir chacune d'elles avec un cristal d'une orientation différente. Initialement, la structure des joints de grains ainsi formés est donc tout à fait instable. Toutefois, une période de relaxation préalable

à la simulation permet une diffusion des atomes formant les joints de grains vers une configuration de basse énergie. C'est à cette méthode que nous avons choisi de faire appel.

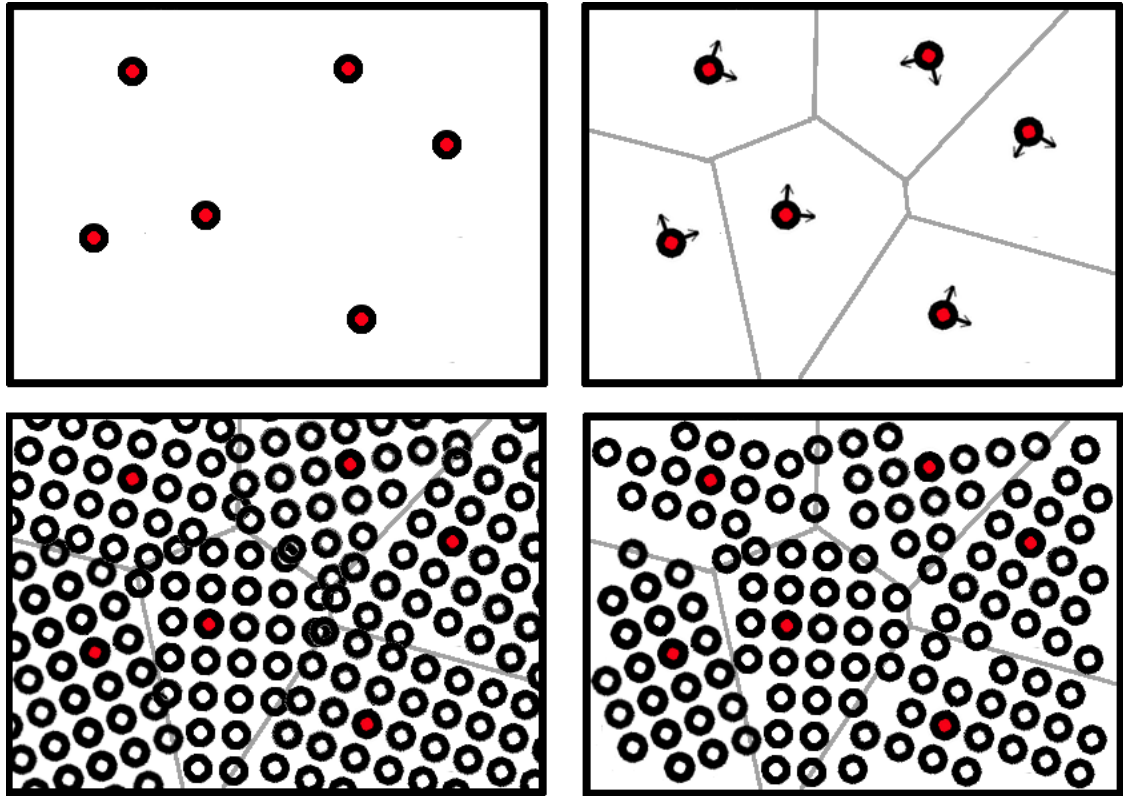


Figure 2.6 – Production d'un échantillon nanocristallin par la méthode des polyèdres de Voronoï : on dispose aléatoirement des germes qui serviront à créer le diagramme de Voronoï dans le volume de simulation puis on leur assigne une orientation cristalline. On remplit ensuite chaque polyèdre en disposant des atomes à partir du germe selon l'orientation cristalline prédéterminée et on complète en supprimant les atomes placés trop près d'un de leurs voisins.

2.2.3 Description de notre algorithme pour la production d'échantillons nanocristallins

La production des échantillons d'aluminium nanocristallin employés dans notre étude débute en plaçant un nombre de germes (seeds) prédéterminé dans un volume dont les dimensions sont choisies par l'utilisateur. On divise ensuite le volume en polyèdres de

Voronoi en se servant de ces germes, c'est-à-dire qu'on associe à chaque germe un polyèdre. Le volume de celui-ci comprend alors tous les points de l'espace se situant plus près de son germe que de tous les autres germes. Chacun de ces volumes correspond à l'espace occupé par une cristallite. Bien entendu, comme la simulation d'ablation laser utilise des conditions limites périodiques, le calcul des polyèdres doit aussi y faire appel.

On assigne ensuite une orientation cristalline aléatoire à chaque cristallite puis, en débutant à l'emplacement de chaque germe, on insère des atomes aux positions données par les vecteurs de translation du réseau. Au final, il est possible que des atomes se situant à la limite de deux cristallites soient très rapprochés les uns des autres. Ainsi, lorsque deux atomes se trouvent à une distance inférieure à 80 % de la distance à l'équilibre des atomes du réseau, on supprime un des atomes. Subséquemment, on procède à la relaxation de l'échantillon en le laissant évoluer dans une simulation de dynamique moléculaire à T(300 K), et N fixes. Pour obtenir des échantillons poreux, on laisse la cible évoluer à volume constant, tandis qu'on applique un barostat de Parrinello-Rahman [87] assurant une pression nulle pour obtenir les échantillons denses. La majorité des contraintes est alors évacuée en 300 ps. Des contraintes résultantes de l'ordre de 0,1 GPa, ce qui est du même ordre que le bruit stochastique de la simulation, mais de beaucoup inférieur aux contraintes lors de l'irradiation, demeurent néanmoins.

2.3 Description des simulations

2.3.1 Description des cibles utilisées

Notre étude poursuit cinq objectifs en lien avec l'ablation laser dans les métaux nanocristallins. En premier lieu, nous voulons comparer directement l'ablation de cibles d'aluminium nanocristallin avec l'ablation de cibles monocristallines pour pouvoir faire un lien avec les nombreuses études déjà publiées sur ce sujet. Deuxièmement, nous voulons tenter de comprendre quel est l'importance relative des propriétés structurelles des cibles nanocristallines par rapport à celle des propriétés électroniques. En troisième et quatrième lieu, nous voulons explorer l'impact de deux paramètres importants lors de la caractérisation des matériaux nanocristallins : d'abord, la taille moyenne des cristallites,

puis la porosité des cibles. Finalement, comme notre modèle propose des relations distinctes pour décrire les propriétés électroniques du solide monocristallin et du liquide, nous explorerons aussi les effets que peut avoir ce choix.

Concrètement, nous avons opté pour l'étude de six échantillons. Tout d'abord, la cible MC est une cible monocristalline dont l'axe cristallin [001] est parallèle à l'axe d'irradiation. Cette cible nous servira essentiellement de point de comparaison pour nos autres simulations. Ensuite, l'échantillon NC est un échantillon nanocristallin sans porosité avec $d = 6,2 \text{ nm}$ ($V = 1000 \text{ nm}^3$) et il nous servira à remplir notre premier objectif en le comparant à la cible MC. Partageant la même configuration initiale que l'échantillon NC, l'échantillon NCmc possède les propriétés de conduction du métal nanocristallin. Dans sa phase solide sa diffusivité sera donc supérieure et son couplage électron-phonon inférieur à ceux de la cible NC. Leurs propriétés sont toutefois les mêmes en phase liquide. Celui-ci ne représente donc pas une réalité physique, mais nous permettra de pondérer l'impact relatif des propriétés électroniques et des propriétés de structures de la cible nanocristalline et ainsi de remplir notre deuxième objectif. Le quatrième échantillon, l'échantillon NCp, est lui aussi similaire à NC, mais présente une porosité d'environ 7% et nous permettra de comprendre quel effet la porosité peut avoir sur l'ablation. De même, l'échantillon NC31 est nanocristallin mais présente des cristallites d'une taille deux fois moindre, $d = 3,1 \text{ nm}$, et nous donnera donc une idée de comment peuvent varier les résultats de l'ablation en fonction de la taille des grains. En dernier lieu, la cible MCs est similaire à la cible MC, mais ses propriétés électroniques sont calculées comme correspondant toujours à celles du solide (sa conduction sera donc supérieure et son couplage électron-phonon inférieur en phase liquide). Elle servira à observer l'importance d'utiliser des paramètres de conduction représentant le liquide. Le tableau 2.III résume ces caractéristiques et la figure 2.7 montre une partie d'environ 40 nm de longueur de chacune des cibles.

Par ailleurs, on sait que les échantillons nanocristallins possèdent les propriétés suivantes : d'abord, de par la méthode utilisée pour les produire (polyèdres de Voronoï), chacune des cristallites sera convexe [88]. De plus, la distribution en taille de celles-ci suit approximativement une loi log-normale [88] et, finalement, on trouve une densité

Cible	Taille des grains	Porosité	Dimensions (nm)	Nbr. d'atomes	Prop. él. (solide/liquide)
NC	6,2 nm	non	$9,8 \times 9,7 \times 587,8$	3 261 580	nc/liquide
NCmc	6,2 nm	non	$9,8 \times 9,7 \times 587,8$	3 261 580	mc/liquide
MC	monocristallin	non	$10,2 \times 10,2 \times 599,5$	3 685 000	mc/liquide
MCs	monocristallin	non	$10,2 \times 10,2 \times 599,5$	3 685 000	mc/mc
NCp	6,2 nm	7%	$9,9 \times 9,9 \times 578,7$	3 090 495	nc/liquide
NC31	3,1 nm	non	$9,6 \times 9,6 \times 571,0$	3 094 490	nc/liquide

Tableau 2.III – Propriétés des échantillons utilisés dans nos simulations

totale des échantillons qui se situe à 98,5% de la densité du cristal parfait pour NC et NCmc, à 92,9% pour NCp et à 97,7% pour NC31.

2.3.2 Description des paramètres de la dynamique moléculaire

L'utilisation de la méthode de la dynamique moléculaire nécessite de choisir un potentiel d'interaction reflétant de manière satisfaisante les propriétés du matériau étudié. Pour représenter l'aluminium, nous avons choisi le potentiel de type EAM proposé par Mishin et coll. [58] parce que celui-ci, ayant été développé spécialement dans le but de représenter fidèlement les énergies caractéristiques des défauts cristallins de même que pour posséder un haut niveau de validité à haute densité, est bien adapté pour caractériser le solide nanocristallin ou les phénomènes mécaniques liés à l'ablation laser. Ce potentiel n'a toutefois pas été développé pour reproduire l'aluminium à haute température avec beaucoup de précision, ses propriétés à ce niveau montrent donc un moins bon accord. Les propriétés associées à ce potentiel (obtenue par la simulation de cibles monocristallines à 300 K) importante dans le cadre de nos simulations de même que les valeurs expérimentales correspondantes sont présentées au tableau 2.IV.

Pour l'intégration temporelle nous avons opté pour l'algorithme Verlet vitesse avec un pas de temps de 2,5 fs. Ce pas est relativement long, mais permet néanmoins une conservation de l'énergie satisfaisante. Nos simulations s'effectuent sur un intervalle de 150 ps. Nous utilisons des conditions limites périodiques en x et y et des conditions limites ouvertes selon z (l'axe d'irradiation), les deux surfaces de notre cible sont donc libres. Nous reproduisons ainsi la géométrie quasi-1D décrite à la figure 1.3. Les fluences

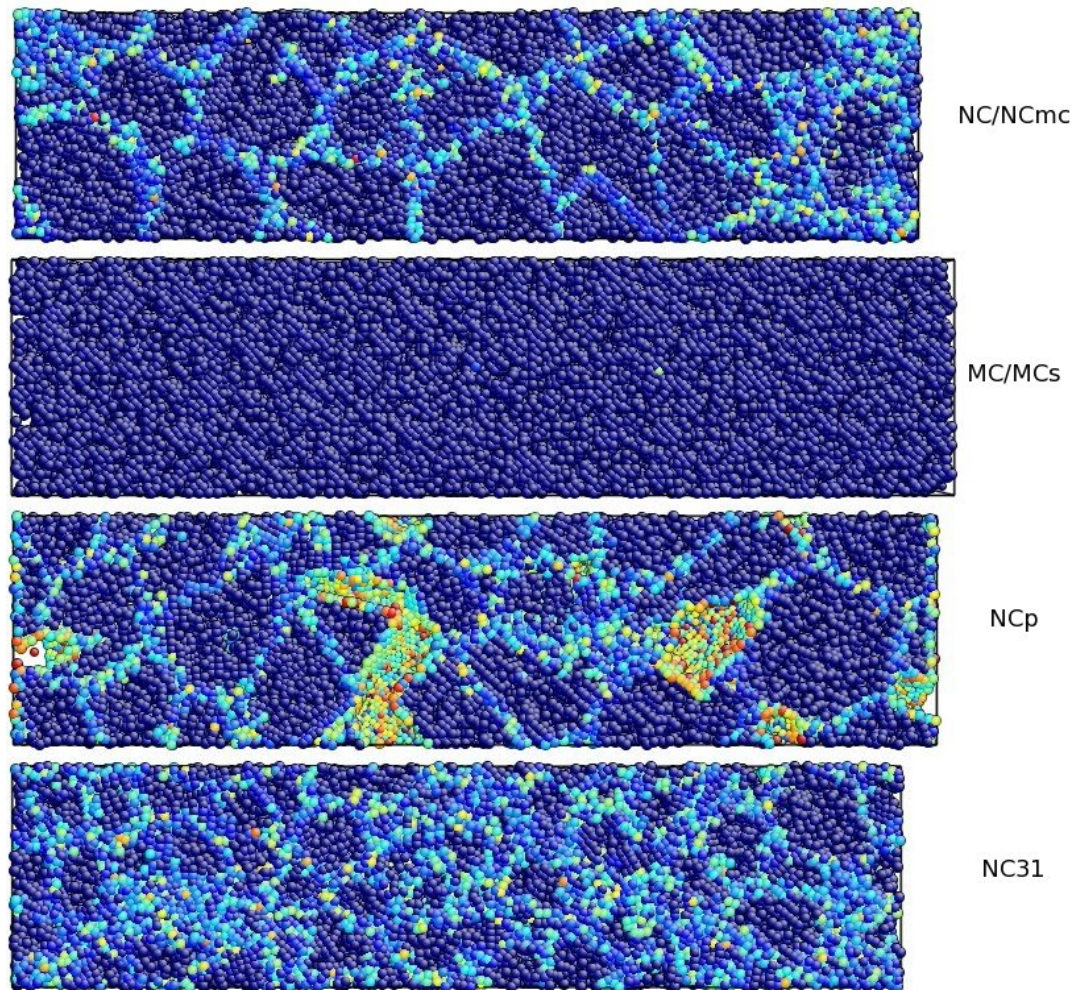


Figure 2.7 – Cibles de $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ après relaxation, représentatives des cibles NC/NCmc, MC/MCs, NCp et NC31. Le code de couleur représente le paramètre de centrosymétrie (CSP) de chaque atome.

(la fluence F , est la quantité d'énergie irradiée ou absorbée par unité de surface, elle permet donc de comparer des échantillons de différentes tailles) utilisées sont relativement basses ($100\text{-}1300 \text{ J/m}^2$) ce qui nous permet de négliger totalement les effets de l'ionisation des atomes par le laser. Sauf avis contraire, les fluences citées correspondent toujours aux *fluences absorbées*. De cette façon, il est possible d'obtenir directement une idée de la quantité d'énergie impliquée dans l'ablation et de s'affranchir de l'incertitude liée à la valeur de la réflectivité qui dépend des circonstances expérimentales

Propriété	Simulation	Expérimental
ρ (kg/m ⁻³)	2660	2698
K (GPa)	75,1	75,2
G (GPa)	24,8	26
α_V (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	55,3	69
T_f (K)	866	933,6
L (eV/at.)	0,0936	0,108

Tableau 2.IV – Densité [89], module de déformation [89], module de cisaillement [90] et coefficient d'expansion thermique volumétrique [89] à 300 K de même que température de fusion [91] et enthalpie de fusion [91] obtenus par simulations de cibles monocristallines et les valeurs expérimentales correspondantes.

(longueur d'onde du laser, qualité de la surface, polarisation, etc.). Des valeurs de réflectivité allant de 80 % [92] à 91 % [93] (résultant en une différence d'un facteur 2,2 au niveau de l'énergie absorbée) ont d'ailleurs été rapportées. Tel que mentionné à la sous-section 2.1.7, les impulsions laser possèdent un profil temporel gaussien et ont une durée caractéristique de 200 fs. L'utilisation d'impulsions ultracourtes nous permettra donc d'étudier la période de relaxation de l'énergie électronique dans les cibles nanocristallines pour des impulsions dont la durée est maintenant assez facilement accessible expérimentalement.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET ANALYSE

3.1 Généralités

3.1.1 Description des processus impliqués dans l'ablation

La plupart des processus thermiques et thermomécaniques prenant part à l'ablation par impulsions laser ultrabrèves sont maintenant bien connus, et dans une grande part bien compris. Pour mettre le lecteur en contexte, nous en ferons un résumé. En premier lieu, l'impulsion est absorbée par les électrons de conduction qui, entrant en collisions les uns avec les autres, retrouvent en quelques femtosecondes un état d'équilibre thermodynamique local. La température électronique suit alors un profil similaire au profil d'absorption. Dû à la très faible capacité calorifique des électrons, la température électronique près de la surface peut alors atteindre plusieurs dizaines voir plusieurs centaines de milliers de kelvins (notre étude se concentrant sur les fluences proches du seuil d'ablation, les températures électroniques considérées sont toutes inférieures à $T_F/2$, ce qui nous permet de ne pas devoir modéliser les effets de l'ionisation).

Lors des instants qui suivent, les électrons partagent leur énergie avec la population d'ions par l'entremise de l'interaction électron-phonon. Ce phénomène dure typiquement ~ 5 ps dans le cas de l'aluminium, mais peut s'échelonner sur des dizaines de picosecondes dans le cas de matériaux pour lesquels cette interaction est faible, tels que les métaux nobles. Durant cette période la diffusion électronique très rapide fait en sorte que l'énergie absorbée à la surface soit en partie évacuée vers le coeur de la cible, ce qui peut avoir pour effet d'étirer passablement le profil de température par rapport au profil d'absorption. La température près de la surface après le retour à l'équilibre ($T_i = T_e$) atteint alors, pour les fluences que nous considérerons, quelques milliers de kelvins.

Cette augmentation extrêmement rapide de la température ionique ($\sim 10^{15}$ K/s) s'effectue dans une zone dont le volume est gardé pratiquement constant de par son inertie et elle peut donc être considérée comme isochore. Conséquemment, la pression grimpe

pour atteindre plusieurs gigapascals. Cet écart entre la pression locale et la pression environnante se traduit alors par l'émission radiale d'une onde de compression. Une partie importante de celle-ci se propage vers le coeur de la cible, mais une part est également dirigée vers la surface ce qui provoque sa réflexion, la transformant en une onde de tension dont la direction de propagation est inversée.

La plus grande part du processus de fusion ayant dès lors eu le temps de produire, cette onde de tension se propage initialement dans un milieu liquide dont la résistance à la tension est essentiellement le fait de sa viscosité. Ainsi, c'est la rupture sous tension d'une partie de cette couche liquide superficielle, un phénomène nommé cavitation/spallation (la cavitation, la rupture d'un liquide sous tension, serait le terme le plus juste, spallation est tout de même rencontré fréquemment même s'il s'applique plutôt au solide), qui constitue le mécanisme principal d'ablation à basse fluence. La tension mène alors à la nucléation d'un ou de plusieurs pores (*void*) qui prennent de l'expansion sous l'effet de la tension jusqu'au point où un plan de rupture totalement vide est formé. L'onde mécanique, dite bipolaire, continue ensuite à se propager à travers la cible, étant lentement dissipée, en générant sur son passage des déformations plastiques qui se traduisent par une production de chaleur et de défauts cristallins. La propagation étant non-linéaire, la crête de l'onde de compression rattrapera la base de celle-ci provoquant son raidissement et la transformant en une onde de choc à proprement parler.

Le dernier phénomène souvent associé à l'ablation se produit lorsque l'onde de choc frappe la face arrière de la cible. L'onde est alors réfléchi (sa direction de propagation est inversée) et renversée (son profil de compression/tension est inversé) et vient s'ajouter à l'onde de tension se propageant encore vers la face arrière. Cette combinaison amène à ce moment une tension maximale qui, si elle est suffisamment intense, provoquera la spallation de la face arrière de la cible. Cette succession d'événements est illustrée à la figure 3.1. Chacun de ses processus sera traité avec plus de détails dans les pages qui suivent.

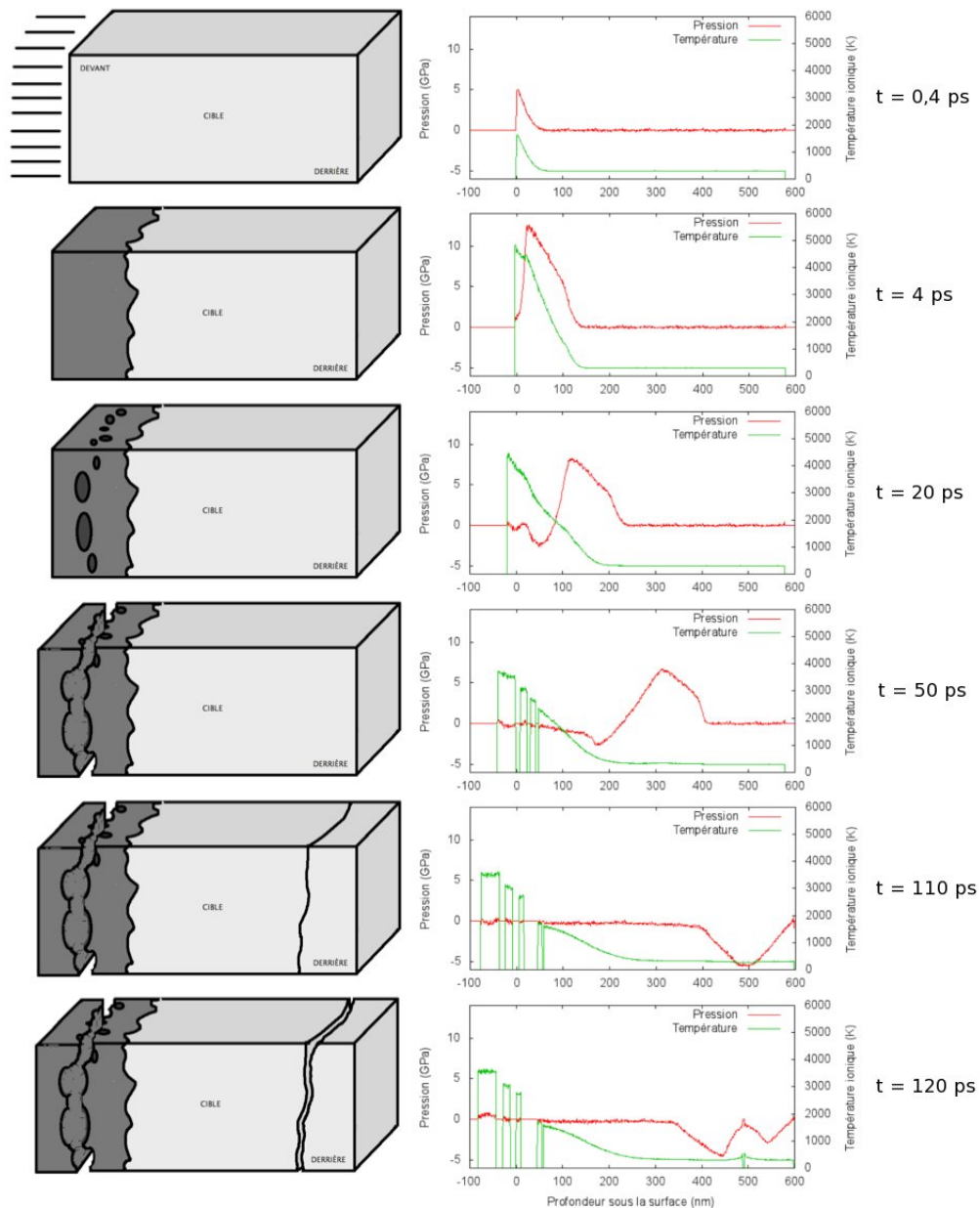


Figure 3.1 – Les principales étapes de l’ablation ($F = 1300 \text{ J/m}^2$). $t = 0,4 \text{ ps}$: absorption du laser par les électrons de conduction, la température ionique demeure relativement faible. $t = 4 \text{ ps}$: l’équilibre entre électrons et ions est atteint, la cible fond. $t = 20 \text{ ps}$: l’onde bipolaire est formée. $t = 50 \text{ ps}$: cavitation de la face avant et propagation de l’onde vers l’arrière. $t = 110 \text{ ps}$: l’onde est réfléchiée et la tension est maximale. $t = 120 \text{ ps}$: spallation de la face arrière.

3.1.2 Rendement d'ablation

Un résultat particulièrement important de ces simulations d'ablation laser est le rendement d'ablation, c'est-à-dire le nombre d'atomes expulsés par impulsion absorbée. En effet, celui-ci nous permet de déterminer l'efficacité du processus et aussi de comprendre l'étendue des dommages thermiques causés à la cible, plus de matière expulsée étant généralement synonyme d'une moins grande quantité de chaleur excédentaire demeurant dans la cible. La figure 3.2 présente ces résultats.

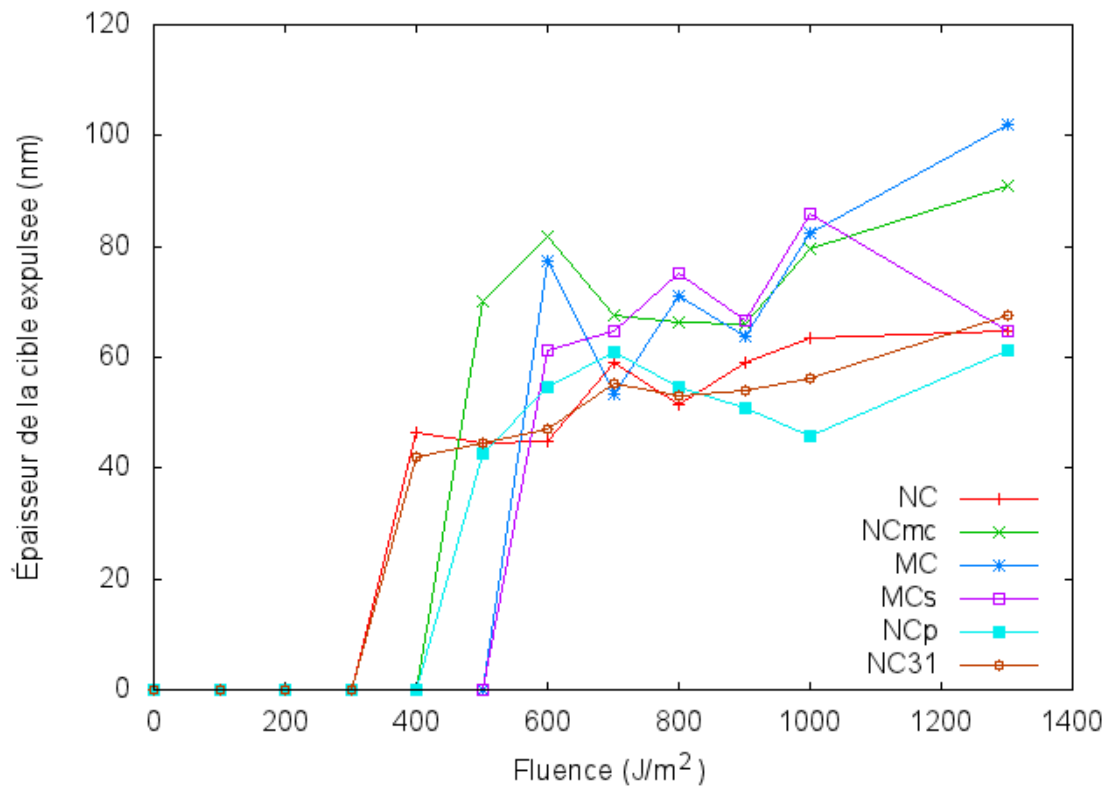


Figure 3.2 – Épaisseur de la cible expulsée lors de l'ablation en fonction de la fluence pour chaque échantillon.

Le comportement général observable sur la figure 3.2 est qu'à la fluence correspondant au seuil d'absorption la quantité de matière éjectée augmente de manière dracoenienne puis se met à progresser beaucoup plus lentement (ce qui est attendu, voir par exemple Zhigilei et coll. [16] et Perez et Lewis [9]). On remarque aussi d'importantes

fluctuations dans ces fonctions. Celles-ci proviennent de la taille relativement modeste de nos échantillons de même que du fait que l'ablation à basse fluence dépend de la nucléation de pores dans le liquide sous tension, un phénomène probabiliste. Ainsi, le pore qui prendra de l'expansion et atteindra la taille critique permettant l'ablation peut se situer à une profondeur variant un peu d'une simulation à l'autre. Pour ce qui est du seuil d'ablation F_{abl} , on retrouve celui-ci autour de 400 J/m^2 pour les échantillons NC et NC31 suivi des échantillons NCmc et NCp à 500 J/m^2 et des cibles MC et MCs autour de 600 J/m^2 . Ces résultats s'expliquent de la façon suivante : comme l'ablation de la cible à basse fluence est due au mécanisme de cavitation, on s'attend à ce que le facteur important soit la tension maximale produite lors de l'irradiation. Or, le principal facteur influençant cette tension, comme on le verra dans le prochain chapitre, est le paramètre de couplage électron-phonon. Celui-ci étant plus élevée dans les cibles nanocristallines NC, NCp et NC31 il est normal que celles-ci parviennent à produire une onde de choc de plus grande amplitude pour une même fluence. Si le seuil d'ablation de l'échantillon NCp se situe à un niveau un peu plus élevé, c'est que, celui-ci étant poreux, une partie significative de la pression produite est dissipée par le compactage du solide. Pour ce qui est de la cible NCmc, si celle-ci possède un seuil d'ablation inférieur aux cibles MC et MCs, c'est essentiellement parce que, étant nanocristalline, son énergie de cohésion est moindre et sa fusion procède plus rapidement. L'onde de pression résultante est donc plus importante et la température plus élevée.

Une comparaison directe avec les données précédemment publiées à propos du seuil d'ablation de l'aluminium est aussi possible. Notre valeur F_{abl} de même que l'épaisseur de matériau éjectée se compare bien aux valeurs obtenues expérimentalement par Anisimov et coll. [93] ($F_{abl} = 640\text{-}700 \text{ J/m}^2$, 50 nm) ou aux valeurs obtenues par simulation par Zhakhovskii et coll. [94] ($F_{abl} = 600/650 \text{ J/m}^2$, 48 nm). Par contre, le modèle plus simple de Nedialkov et coll. [33] produit une valeur de $F_{abl} = 850 \text{ J/m}^2$ et les résultats expérimentaux de Kim et coll. [95] ($R = 0,80$) sont de seulement 211 J/m^2 ($F_{irr} = 1050 \text{ J/m}^2$ avec $R = 0,80$ [92]). Par contre, ce seuil est obtenu suite à l'utilisation de 900-1000 impulsions successives (le taux de répétition n'est pas mentionné), ce qui semble indiquer qu'un effet d'accumulation est responsable de ce résultat.

Nous n'avons pas trouvé de valeur de comparaison pour F_{abl} pour les échantillons nanocristallins, nous savons néanmoins que l'ablation dans les cibles d'alliages métalliques amorphes de Sano et coll. [49] et Quintana et coll. [46] produisent une plus grande éjection de matière par impulsion que dans leur contrepartie cristalline. Le seuil d'ablation n'a malheureusement pas été déterminé lors de ces études.

3.1.3 Atteinte de l'équilibre des températures électroniques et ioniques

Un aspect qui distingue l'utilisation d'impulsions ultrabrèves de l'emploi d'impulsions plus longues est la présence d'une période transitoire de déséquilibre entre la température électronique et la température ionique. Cette période a une importance critique lors de l'ablation, car c'est la vitesse à laquelle se produit le retour à l'équilibre qui déterminera l'amplitude de l'onde de pression de même que le volume de la zone affectée par la chaleur (la diffusion étant beaucoup plus efficace hors équilibre). Ainsi, il est intéressant de tenter d'observer le temps caractéristique nécessaire au retour à l'équilibre.

En premier lieu, on s'attarde au temps de retour à l'équilibre en fonction de la fluence pour l'échantillon NC tel que présenté à la figure 3.3. Chacune des courbes présentes sur cette figure représente donc le résultat d'une simulation. Nos tests montrent néanmoins que pour des configurations initiales différentes les résultats de la relaxation électronique sont pratiquement identiques (avec une erreur inférieure à 0.1 %). Malgré que chacune des courbes ait été normalisée par l'énergie totale absorbée, on remarque que la relaxation se produit beaucoup plus rapidement à basse qu'à haute fluence. On détermine ceci par le temps beaucoup plus grand nécessaire à voir la courbe s'aplanir après l'absorption de même que par l'atteinte d'une valeur maximale plus importante lorsque la fluence est élevée. Pour la fluence la plus basse, on observe que l'énergie électronique n'atteint jamais plus de 54% de l'énergie absorbée totale les 46% restant ayant été transmis au système d'ions. Par comparaison, pour la fluence la plus élevée l'énergie électronique atteint 84% de l'énergie absorbée totale.

Sachant ce qui se produit pour différentes fluences, on peut maintenant comparer la relaxation entre les différentes cibles à une fluence donnée. Le portrait d'ensemble varie assez peu qualitativement d'une fluence à l'autre, mais les figures 3.4 et 3.5 montrent

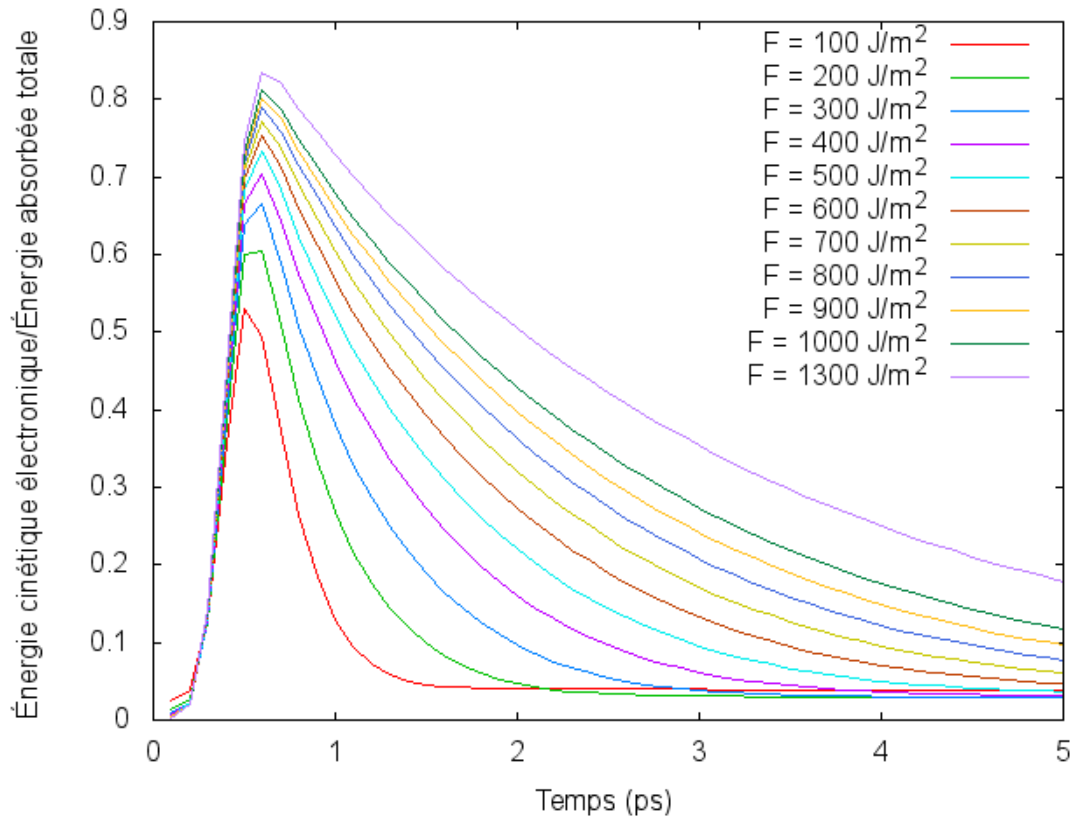


Figure 3.3 – Fraction de l'énergie absorbée totale se trouvant sous forme d'énergie cinétique électronique en fonction du temps pour différentes fluences dans l'échantillon NC.

néanmoins quelques différences entre les résultats à basse et haute fluence.

La figure 3.4 nous montre que le comportement des courbes NCmc, MC et MCs, qui possèdent les mêmes propriétés électroniques dans leur phase solide, est pratiquement identique à basse fluence alors qu'un écart se creuse après 1,5 ps pour la fluence plus élevée (figure 3.5). Effectivement, la relaxation dans la cible MCs après 1 ps est beaucoup plus rapide, ce qui tend à montrer que le solide atteint l'équilibre plus rapidement que le liquide. Les courbes NCp et NC31 se rapprochent aussi beaucoup alors que NC présente une relaxation légèrement plus lente. Même si l'interaction locale entre électrons et ions est plus importante pour les échantillons NC, NCp et NC31, ce qui favorise initialement la relaxation, comme on peut le constater par le plus faible maximum de l'énergie électronique observé pour ceux-ci, leur retour à l'équilibre est en fait plus long. En effet,

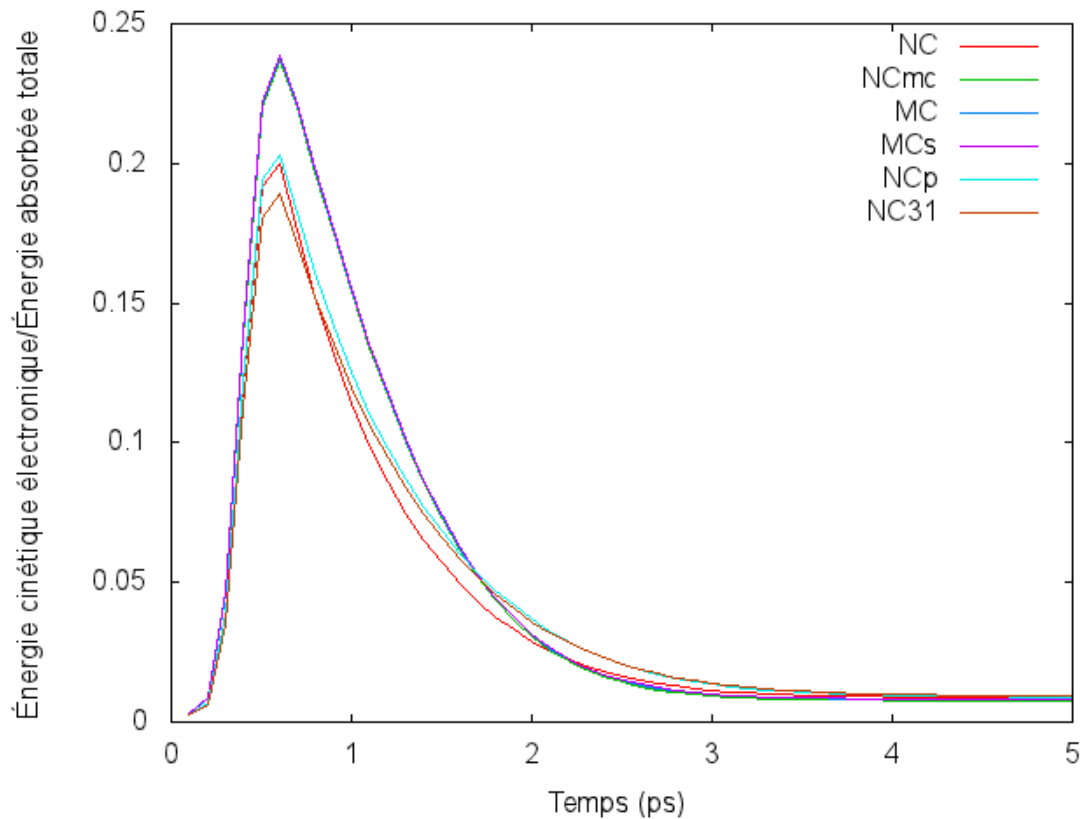


Figure 3.4 – Fraction de l'énergie absorbée totale se trouvant sous forme d'énergie cinétique électronique en fonction du temps pour chaque échantillon et $F = 300 \text{ J/m}^2$.

c'est plutôt la diffusion, plus importante dans les trois autres cibles, qui fait en sorte que la relaxation de l'énergie électronique s'effectue sur un plus grand volume et qui la rend plus efficace.

Il est possible de traduire quantitativement ceci en définissant un temps caractéristique de retour à l'équilibre obtenu en supposant que la relaxation suit, à partir du maximum d'énergie, un profil de décroissance exponentiel et en calculant le paramètre τ permettant une meilleure représentation des données à partir de l'équation :

$$E_{el}/E_{abs} = e^{-(t-t_{max})/\tau} + E_{\infty}/E_{abs} \quad (3.1)$$

avec E_{el} représentant l'énergie électronique totale, E_{abs} l'énergie totale absorbée (les figures 3.3, 3.4 et 3.5 présentent donc E_{el}/E_{abs} en fonction du temps), E_{∞} l'énergie élec-

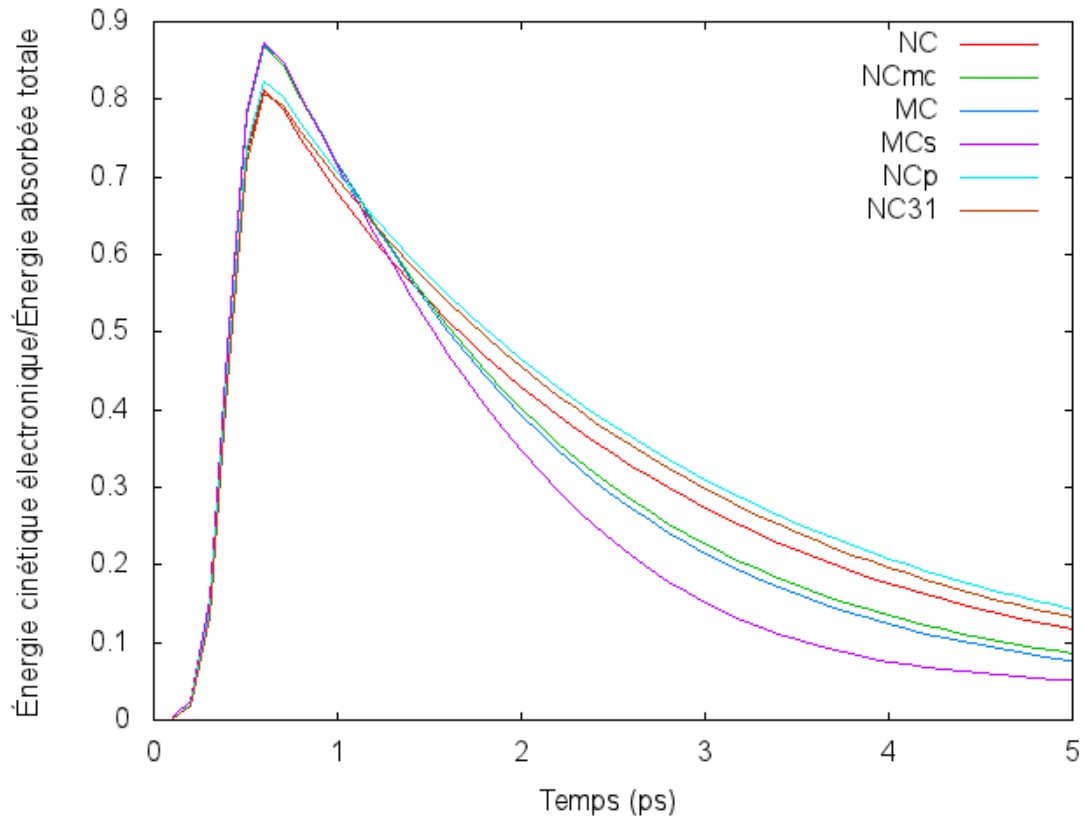


Figure 3.5 – Fraction de l'énergie absorbée totale se trouvant sous forme d'énergie cinétique électronique en fonction du temps pour chaque échantillon et $F = 1000 \text{ J/m}^2$.

tronique totale une fois l'équilibre atteint et t_{max} l'instant auquel l'énergie électronique est maximale. Les résultats de cette analyse sont présentés à la figure 3.6.

On y retrouve les principales conclusions tirées précédemment telles que la plus grande rapidité des échantillons NCmc, MC et MCs à atteindre l'équilibre et l'augmentation du temps de retour à l'équilibre en fonction de la fluence. À ce sujet, on apprend que les échantillons NC, MCs, NCp et NC31 montrent une progression légèrement sous-linéaire alors que NCmc et MC semblent présenter deux régimes linéaires distincts à basse et à haute fluence. Ce dernier point s'explique par la présence d'un régime de relaxation dominé par les propriétés électroniques de la phase solide à basse fluence et par celles de la phase liquide au-delà d'environ 400 J/m^2 . Ceci est observable uniquement dans le cas de NCmc et MC, car dans les autres cibles les propriétés électroniques de

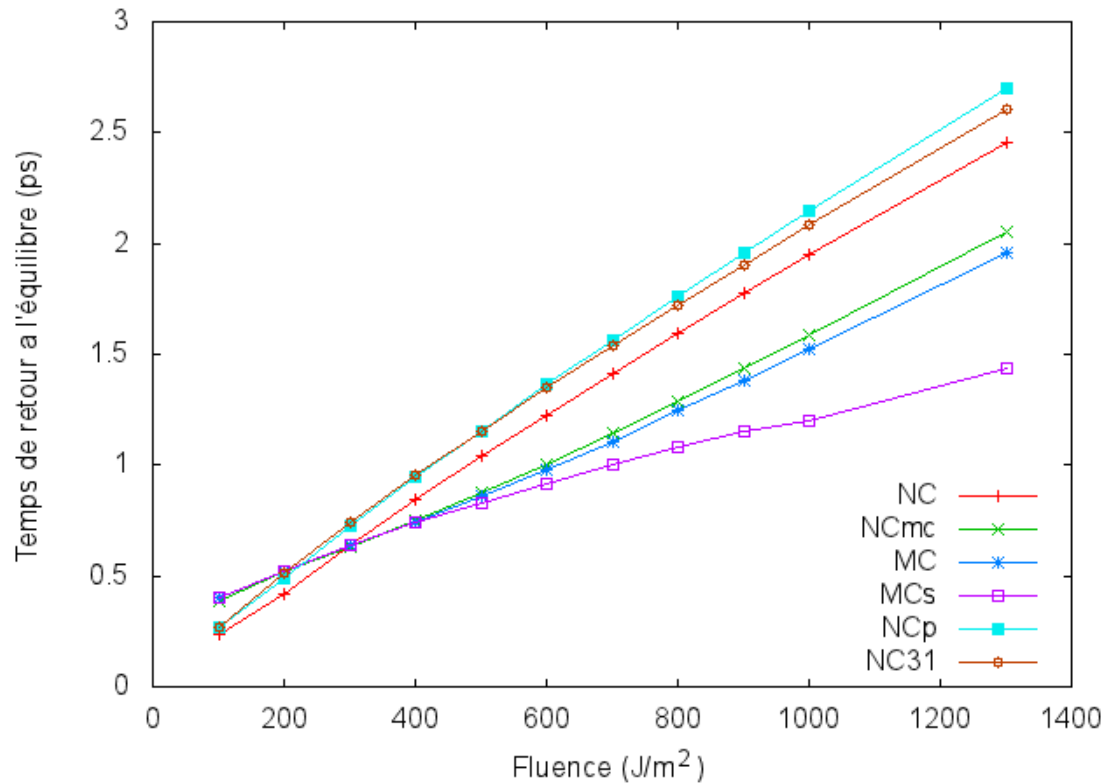


Figure 3.6 – Temps de retour à l'équilibre en fonction de la fluence pour chaque échantillon.

la phase solide et de la phase liquide sont plutôt similaires. La relaxation dans le solide (à basse fluence) et dans le liquide (à haute fluence) procède donc à peu près au même rythme. La cible monocristalline possède donc deux régimes de relaxation de son énergie électronique alors que la cible nanocristalline n'en montre qu'un (la cible NCmc ne représentant pas une réalité physique).

Pour ce qui est de la croissance du temps de relaxation en fonction de la fluence, pour l'expliquer il est nécessaire de considérer les éléments suivants : en premier lieu, l'énergie transférée des électrons aux ions est à peu près proportionnelle à GT_e , T_i étant beaucoup plus faible que T_e . Aussi, la capacité calorifique des électrons est proportionnelle à T_e^2 ce qui signifie que la température maximale atteinte par les électrons devrait progresser comme \sqrt{F} . On en déduit que si la relaxation se produisait en l'absence de

diffusion et avec une valeur de G constante, on aurait $\tau \propto \sqrt{F}$. En réalité, G est une fonction qui *croît* lentement à haute température dans le *solide* tandis qu'elle *décroît* lentement dans le *liquide* (voir la figure 2.3). Ceci explique à la fois le temps de retour à l'équilibre beaucoup plus court de l'échantillon MCs de même que la progression plus rapide que \sqrt{F} pour chacune des autres courbes.

3.1.4 Profil de température lors de l'atteinte de l'équilibre

Les données de la figure 3.6 viennent aussi appuyer l'importance déterminante de la diffusion dans l'atteinte de l'équilibre entre les températures électroniques et ioniques. À ce niveau, les profils de température après 10 ps (les températures sont alors à l'équilibre) permettent de voir des disparités importantes dans les propriétés électroniques des différents matériaux considérés. Ainsi, la figure 3.7 montre le profil de T_i ($\approx T_e$) après 10 ps. On voit aussi sur la figure une représentation du profil de température correspondant à une diffusion de la chaleur nulle et une expansion thermique nulle (profil d'absorption). La courbe montre bien l'importance de ces phénomènes sur le profil final.

De manière générale, on voit sur la figure 3.7 que les courbes sont séparées en deux familles distinctes c'est-à-dire celles qui représentent les échantillons dont le paramètre de diffusion est faible (NC, NCp et NC31) et celle dont le paramètre de diffusion est important (NCmc, MC et MCs). Par ailleurs, on peut voir différents changements rapides du gradient de la température. Près de la surface, on observe que la première section à haute température est suivie d'une telle rupture. Celle-ci est attribuable à l'écart entre les propriétés du liquide sous *pression* (à gauche) et du liquide sous *tension* (à droite) et principalement à la dépendance $K_e \propto \rho^{7/3}$.

Plus à gauche sur la figure on observe un autre point de rupture correspondant au passage de la phase *liquide* (à droite) à la phase *solide* (à gauche). On remarquera d'abord que les cibles monocristallines (MC et MCs) présentent même une concavité à ce point qui est liée à l'absorption de chaleur latente pour produire la fusion. Les cibles nanocristallines ne montrent qu'une légère inflexion. La différence s'explique par la dynamique différente de progression de la phase liquide : les cibles monocristallines fondent par la propagation d'un front de fusion qui nécessite l'absorption d'une quantité importante

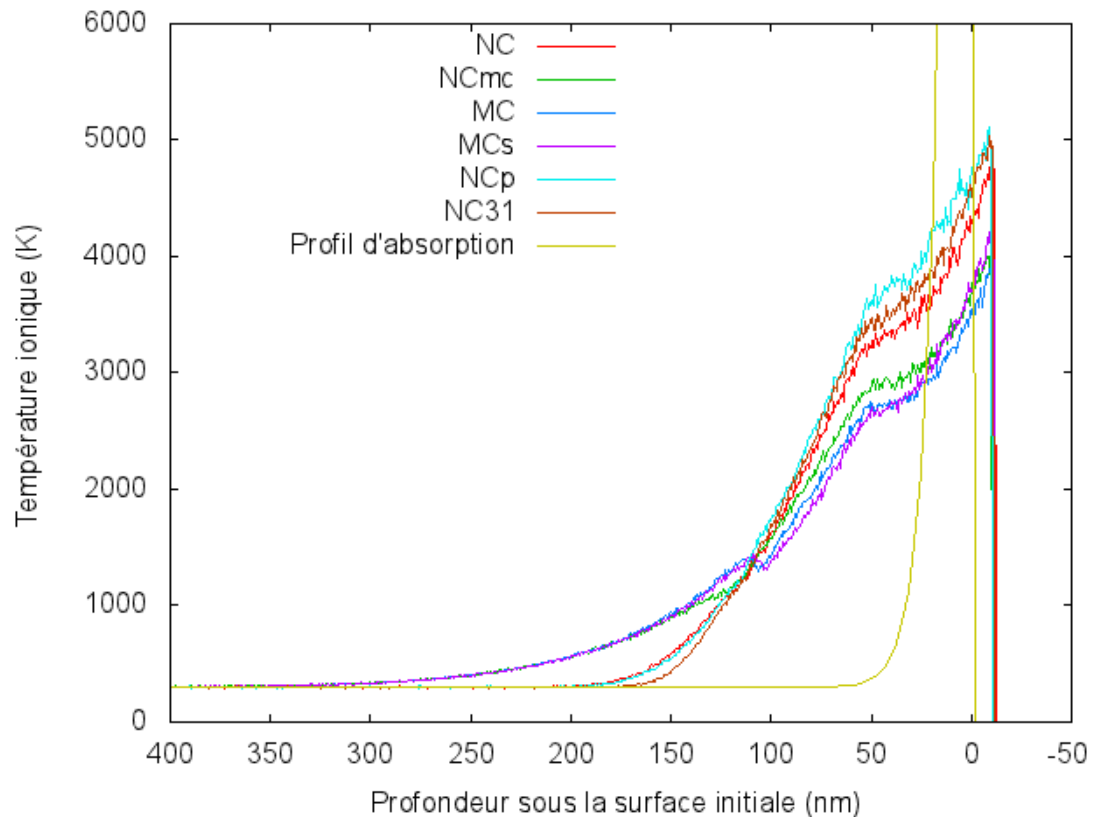


Figure 3.7 – Profil de température ionique après 10 ps pour $F = 1000 \text{ J/m}^2$ pour chaque échantillon.

de chaleur latente, tandis que les cibles nanocristallines fondent de manière hétérogène. La fusion s'effectue sur une zone plus étendue à partir de zones de plus haute énergie. Ainsi, les zones désordonnées que constituent les joints de grains commencent à prendre de l'expansion jusqu'à se mettre à dissoudre totalement les plus petites cristallites, puis finalement les plus grosses. L'énergie nécessaire à la fusion est donc moindre et est absorbée en continu plutôt que tout d'un coup au passage du front de fusion.

Il est intéressant de remarquer que le profil de température correspondant aux courbes MC et MCs est très similaire malgré que leurs propriétés électroniques soient tout à fait distinctes en phase liquide. Il en va de même pour la courbe NCmc qui, mis à part un léger déplacement du front de fusion, reproduit à peu près le même comportement. Ceci démontre que la distribution initiale de la température ionique (tout juste après l'atteinte

de l'équilibre) est essentiellement définie par les propriétés électroniques du *solide*.

3.1.5 Conclusion

En conclusion, on remarque un écart important entre le seuil d'ablation obtenu pour les différents échantillons : les cibles NC et NC31 subissent une cavitation suffisante à la rupture totale de la cible pour une fluence de $\sim 400 \text{ J/m}^2$ alors que les cibles NCmc et NCp cèdent à $\sim 500 \text{ J/m}^2$ et que les cibles monocristallines ne subissent l'ablation que pour une fluence de $\sim 600 \text{ J/m}^2$, un écart de 50% séparant ces valeurs. Une fois le seuil atteint l'épaisseur de la couche de matière éjectée passe directement d'une épaisseur presque nulle à une épaisseur variant autour de 60 nm pour toutes les cibles. L'épaisseur d'ablation semble ensuite progresser lentement avec l'augmentation de la fluence. Suite à cette comparaison des résultats des cibles NC, NCmc et MC, on peut affirmer que l'ablation de cibles nanocristallines nécessite moins d'énergie que celui des cibles monocristallines, à la fois dû à leur énergie de cohésion plus faible et à leurs propriétés électroniques différentes de celles de cibles monocristallines. Aussi, si de telles différences entre les seuils d'ablation ne possèdent pas encore d'explication claire, nous verrons au prochain chapitre que celles-ci proviennent principalement des différences lors de la production de l'onde mécanique.

Par ailleurs, en observant le temps de relaxation de l'énergie électronique nous sommes arrivés à la conclusion que celui-ci augmentait presque linéairement avec l'énergie absorbée. On a aussi vu que, de manière générale, la relaxation de l'excès d'énergie électronique découlant de l'absorption de l'impulsion laser est plus rapide dans les échantillons monocristallins dont le temps de relaxation associé à l'interaction électron-ion est plus long. Ceci montre que la diffusion rapide associée à cette caractéristique est plus importante lors de la relaxation que le couplage électron-phonon plus fort présent dans les cibles nanocristallines.

Cette diffusivité plus élevée à aussi l'effet d'étirer passablement le profil de température de la cible une fois l'équilibre entre électrons et ions retrouvé. Pour la majorité de nos observations, on trouve que les cibles monocristallines MC et MCs possèdent des comportements très similaires à basse fluence puis divergeant lorsque la fluence aug-

mente, ce qui est attendu puisque que leur structure initiale est identique et que leurs propriétés électroniques sont identiques dans l'état solide. De même, les cibles NCmc et MC, possédant les mêmes propriétés électroniques réagissent à l'irradiation de manière très similaire. Par contre, on remarque aussi des ressemblances frappantes entre les résultats obtenus pour les cibles NCp (nanocristalline, $d = 6,4$ nm, poreuse) et NC31 (nanocristalline, $d = 3,1$ nm, dense) et, dans une moindre mesure, NC (nanocristalline, $d = 6,4$ nm, dense) malgré que leurs propriétés soient formellement différentes.

3.2 Phénomènes mécaniques liés à l'ablation

3.2.1 Présentation générale

En général, lorsqu'une augmentation de température survient dans un milieu, celle-ci s'accompagne d'une augmentation du volume spécifique de ce milieu. Lorsque celui-ci n'est pas libre de prendre de l'expansion, on obtient plutôt une augmentation de la pression. Ainsi, une particularité significative liée à l'utilisation de laser à impulsions brèves est la production d'une onde de pression importante dans la zone irradiée. Celle-ci témoigne de l'augmentation extrêmement rapide de la température de cette région. Cette perturbation rapide étant pratiquement isochore elle doit être accompagnée d'une augmentation marquée de la pression dans la zone considérée. Une approximation raisonnable à l'amplitude de la pression attendue est alors :

$$\Delta p = \alpha_V K \Delta T \quad (3.2)$$

où Δp représente l'augmentation de pression, α_V le coefficient de dilatation thermique volumétrique à température et pression normales, K le module d'élasticité et ΔT l'augmentation de température. En utilisant les valeurs expérimentales correspondantes dans l'équation 3.2 : $\alpha_V = 69 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $K = 75,2 \text{ GPa}$ [89] et $\Delta T = 3000 \text{ K}$, on obtient $15,5 \text{ GPa}$, une valeur du même ordre que les $\sim 14 \text{ GPa}$ obtenus dans le cadre de nos simulations. Nous avons par ailleurs calculé ces paramètres, de même que le module de cisaillement G pour chacune de nos cibles à l'aide de simulations et les avons répertoriés.

riées dans le tableau 3.I. Les cibles monocristallines offrent un accord satisfaisant avec les valeurs citées plus tôt (la valeur expérimentale pour G est 26 GPa [90]), nous assurant que le potentiel utilisé est en mesure de représenter fidèlement le système étudié. Les données concernant les cibles nanocristallines n'ont par contre pas pu être comparées à des résultats expérimentaux, ceux-ci n'étant pas disponibles. La corrélation du module de compression avec la densité dans les matériaux nanocristallins a néanmoins été rapportée par Meyers et coll. [22]. De même les simulations de Phillpot et coll. [84] sur des échantillons de Lennard-Jonesium (aussi un cristal cfc) ont montré une réduction significative du module de cisaillement des cibles nanocristallines par rapport aux cibles monocristallines. Leurs échantillons montrent toutefois une valeur similaire pour α_V à 300 K pour ces deux types de cibles.

Cible(s)	K (GPa)	G (GPa)	α_V (10^{-6} K^{-1})
Expérimental	75,2	26	69
NC et NCmc	70,6	13,0	51,5
MC et MCs	75,1	24,8	55,3
NCp	49,2	14,8	50,3
NC31	67,2	8,8	49,2

Tableau 3.I – Module de déformation [89], module de cisaillement [90] et coefficient d'expansion thermique volumétrique [89] de chaque cible et les valeurs expérimentales correspondantes.

On comprendra que plus l'augmentation de température est rapide et importante, plus l'amplitude de l'onde de pression est importante. De ce fait, les matériaux possédant une longueur de pénétration courte, un couplage électron-phonon fort et une faible diffusivité thermique (ces paramètres sont assez fortement corrélés) produisent des ondes de pression importantes. Nos échantillons nanocristallins possédant chacune de ces caractéristiques, on peut s'attendre à ce que ceux-ci présentent, pour une même fluence, une onde mécanique plus intense.

Un point important à saisir est que, lorsqu'une inhomogénéité de pression se crée dans un milieu, elle exerce une force sur la zone périphérique ce qui se traduit par l'émission radiale d'une onde de pression (voir la figure 3.8a). Notre géométrie étant pseudo-unidimensionnelle, ceci signifie qu'une onde est à la fois émise vers la face avant

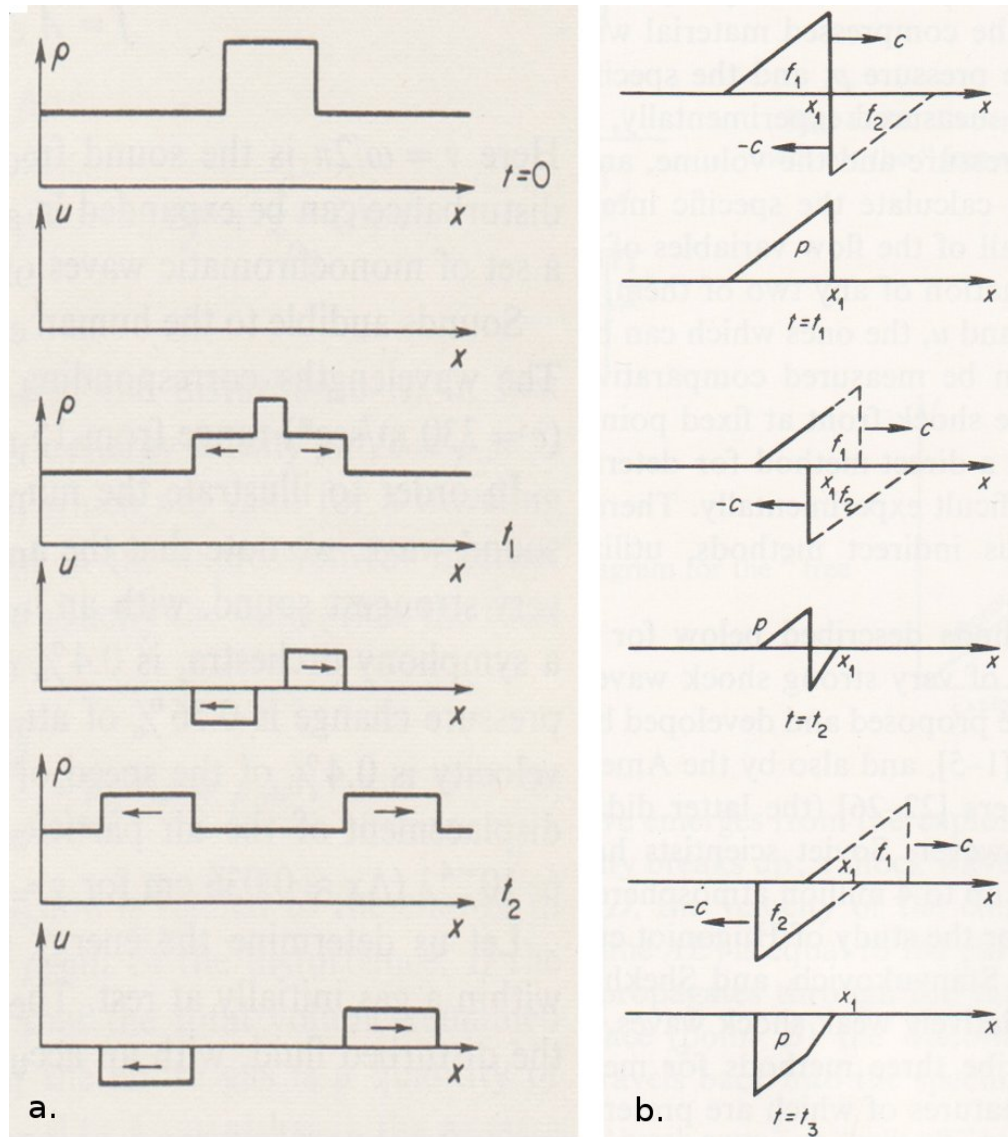


Figure 3.8 – a. Représentation schématique de l'évolution d'une inhomogénéité de densité/pression : l'inhomogénéité est caractérisée initialement par une amplitude donnée et une vitesse des particules associées nulles. Celle-ci se scinde ensuite en deux ondes possédant la moitié de cette amplitude et ayant des vitesses opposées. b. On peut représenter la réflexion à une interface comme la rencontre de l'onde initiale f_1 et d'une onde f_2 dont l'amplitude est inversée et qui circule en sens inverse. Les schémas sont tirés des références [96](a) et [97](b).

(ayant subi l'irradiation) et une autre vers la face arrière de l'échantillon. L'onde dirigée vers l'avant se situant tout près de la surface, elle y est immédiatement réfléchi. La

réflexion se faisant à l'interface avec le vide (d'impédance mécanique nulle), il s'agit d'une réflexion molle ce qui implique que le profil de l'onde soit renversé tout comme sa direction de propagation (voir la figure 3.8b). Le matériau près de la surface ayant lui-même perdu une partie de sa rigidité, cette réflexion est partielle, l'énergie restante étant dissipée à la surface. Il en résulte une onde bipolaire se dirigeant vers la face arrière de la cible, sa partie positive (compression) de plus grande amplitude devant sa partie négative (tension) de plus faible amplitude tel que le montre la figure 3.9.

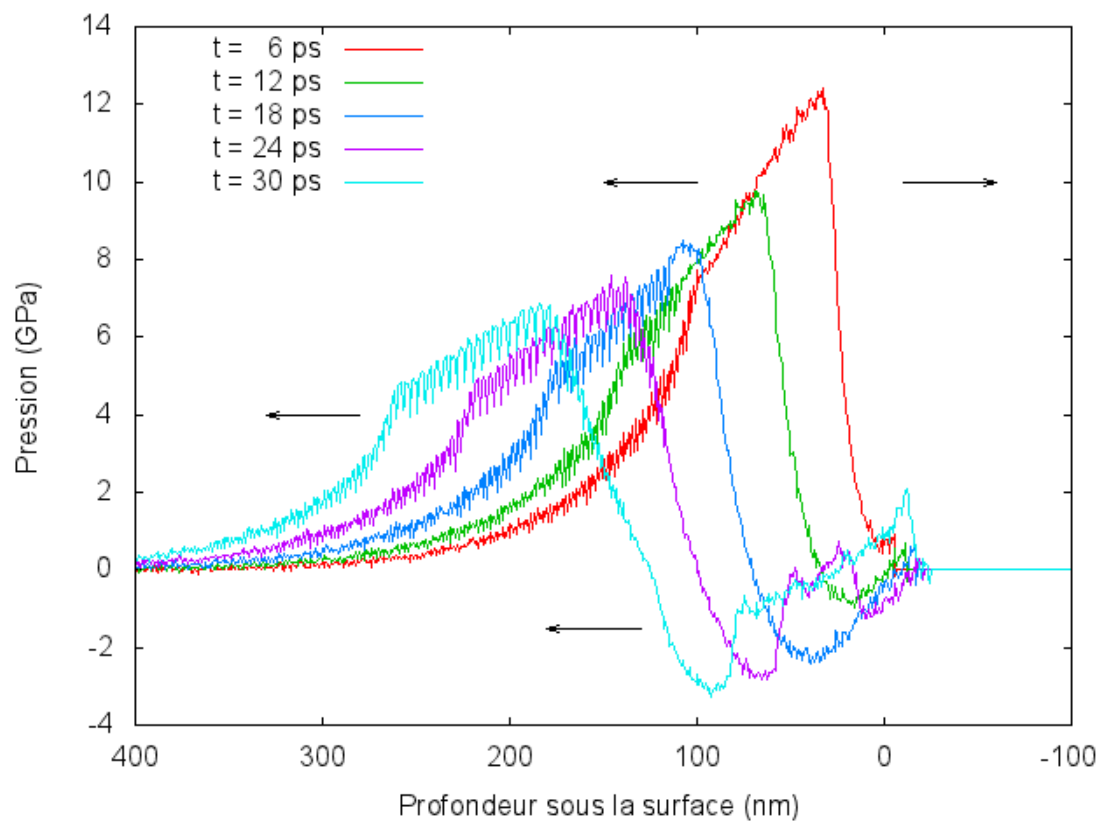


Figure 3.9 – Profils de pression au début de la simulation dans la cible MC pour $F = 1000 \text{ J/m}^2$.

Une raison pour laquelle il est important de s'attarder à ce phénomène est que cette onde peut provoquer la cavitation du liquide chaud qui forme la zone irradiée et provoquer l'ablation de celui-ci. Effectivement, lorsque cette onde de tension se propage dans le liquide, elle peut mener à la nucléation de pores et à leur expansion pour tenter

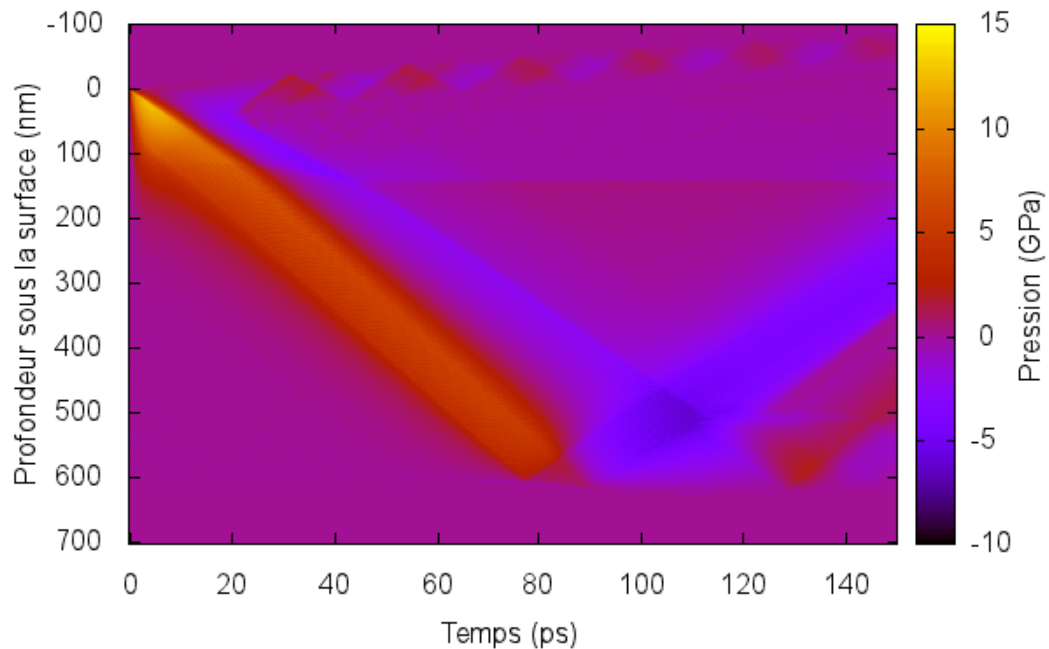


Figure 3.10 – Évolution de la pression dans la cible MC en fonction du temps pour $F = 1000 \text{ J/m}^2$. Chaque point de la figure représente la pression moyenne dans une tranche au temps et à la profondeur donnée.

d'atténuer cette tension. Si la tension est suffisamment intense, le phénomène se poursuit jusqu'à ce que tout le plan affecté soit vide et que les couches superficielles de la cible puissent être expulsées. En fait, il s'agit du mécanisme dominant l'ablation à basse fluence et c'est donc ce phénomène qui détermine le seuil d'ablation [9, 16, 26, 33, 37, 93].

De façon similaire à ce qui vient d'être décrit, lorsque l'onde frappe la face arrière celle-ci est réfléchiée et renversée. Une fois renversée, la partie positive de l'onde vient s'ajouter à la partie négative se dirigeant toujours vers la face arrière. Il en résulte une tension maximale pouvant mener à la rupture de la face arrière un processus qui dans ce cas (solide) se nomme la spallation. La figure 3.10 illustre le phénomène : l'onde de

compression (bande oblique orange) se propage vers la face arrière suivie par l'onde de tension (bande oblique bleue), se déplaçant à plus basse vitesse. L'onde de pression est réfléchiée vers $t = 90$ ps et vient s'ajouter à l'onde de tension vers $t = 105$ ps et $z = 500$ nm pour produire une tension maximale. Ce phénomène peut être considéré comme périphérique à l'étude de l'ablation laser, mais possède néanmoins des répercussions importantes. D'abord, il peut être la source de dommages significatifs à la cible s'il n'est pas pris en compte, mais il peut aussi être mis à profit, entre autres, comme méthode pour étudier la résistance à la tension d'un matériau ou d'une interface (voir, pour quelques exemples, les références [98, 99]).

3.2.2 Amplitude de l'onde

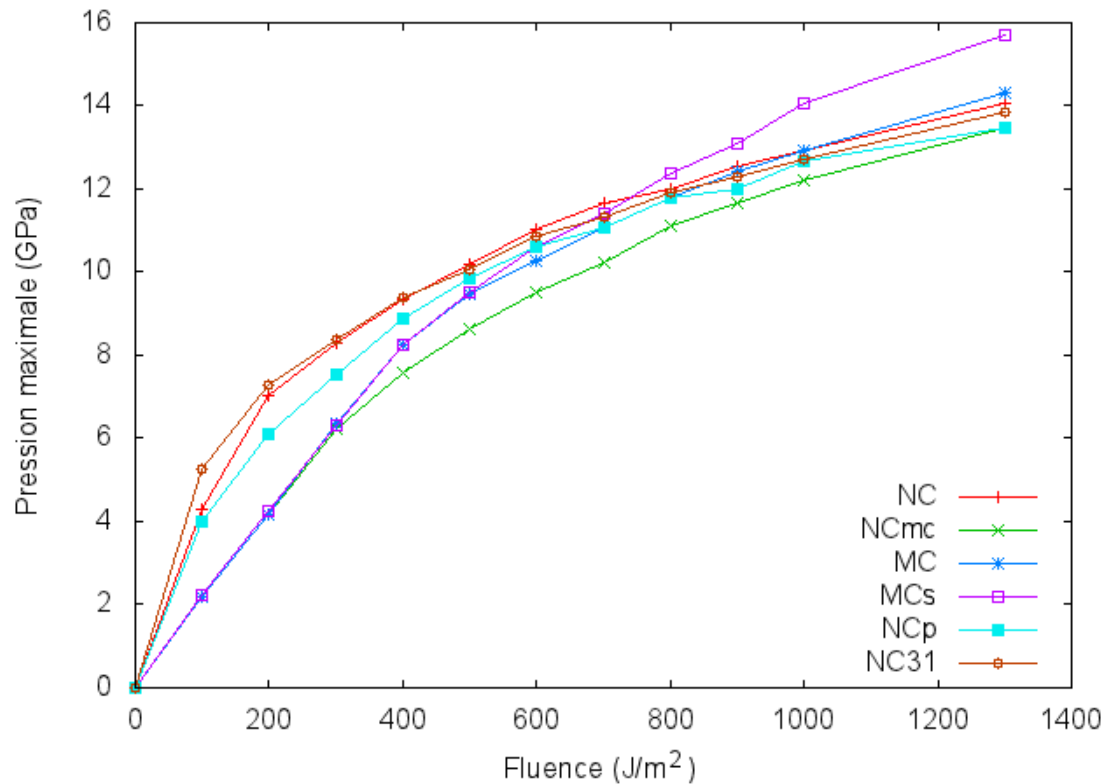


Figure 3.11 – Pression maximale enregistrée en fonction de la fluence pour chaque échantillon.

Au niveau quantitatif, la principale donnée qu'il est possible de tirer des simulations est l'amplitude de l'onde à différents moments clés. En premier lieu, on peut observer la pression maximale enregistrée dans chaque cible en fonction de la fluence. Ces valeurs sont présentées à la figure 3.11. Chacun des points de cette figure représentent donc le résultat d'une simulation. La comparaison avec des simulations similaires, mais pour des configurations initiales différentes, présente un écart de moins de 0,1 GPa. Ainsi, si les échantillons NC et NC31 présentent initialement la pression la plus élevée, celle-ci progresse lentement par la suite. Par opposition, les courbes MC et MCs présentent initialement une pression plus faible, mais progressent plus rapidement (particulièrement MCs). En fait, le tout s'explique principalement en considérant la valeur du paramètre de couplage électron-phonon dans chaque matériau. Comme qu'expliqué plus haut, c'est seulement si celui-ci est élevé qu'il sera possible de produire une augmentation rapide de la température ionique et ainsi de générer des pressions importantes.

Or, dans leur phase solide les cibles nanocristallines NC, NCp et NC31 possèdent un couplage électron-phonon important et c'est ce qui leur permettra de produire une onde de pression intense à basse fluence. En effet, lorsque l'énergie absorbée est relativement faible, la majorité de la relaxation de l'énergie électronique se produit alors que la zone irradiée est encore principalement cristalline et ce sont donc les propriétés électroniques du *solide* qu'il faut considérer à *basse fluence*. Par opposition, à *haute fluence* la relaxation de l'énergie électronique s'effectue plutôt sous phase *liquide* pour laquelle le paramètre de couplage est plus faible. Les résultats associés à la cible MCs, dont on prend toujours les propriétés électroniques comme correspondantes à celles du solide, montrent bien ceci : la progression de la pression maximale y est beaucoup plus rapide que pour les autres cibles à haute fluence. Cette hypothèse est aussi appuyée par une comparaison des courbes NCmc et MC. Celles-ci partagent le même paramètre de couplage électron-phonon tant dans leur phase liquide que dans leur phase solide. Toutefois, la cible NCmc étant nanocristalline, sa fusion est plus rapide et demande moins d'énergie. C'est pour cette raison qu'à partir de 400 J/m^2 la pression maximale dans cette cible est moindre, mais qu'à plus haute fluence les valeurs pour NCmc et MC se rapprochent de nouveau.

Ces valeurs correspondant à l'inhomogénéité de pression illustrée en 3.8a, l'amplitude de celle-ci correspond à la somme des amplitudes de l'onde qui se dirigera vers l'avant et de celle qui voyagera vers l'arrière. Tel qu'on peut l'observer aux figures 3.9 et 3.10 l'amplitude de l'onde de compression se dirigeant vers l'arrière équivaudra environ à la moitié de cette valeur. Pour ce qui est de l'amplitude de l'onde de tension, celle-ci aura une valeur encore moindre et c'est ce qu'on trouve à la figure 3.12 qui montre la tension maximale enregistrée près de la face *avant* de la cible.

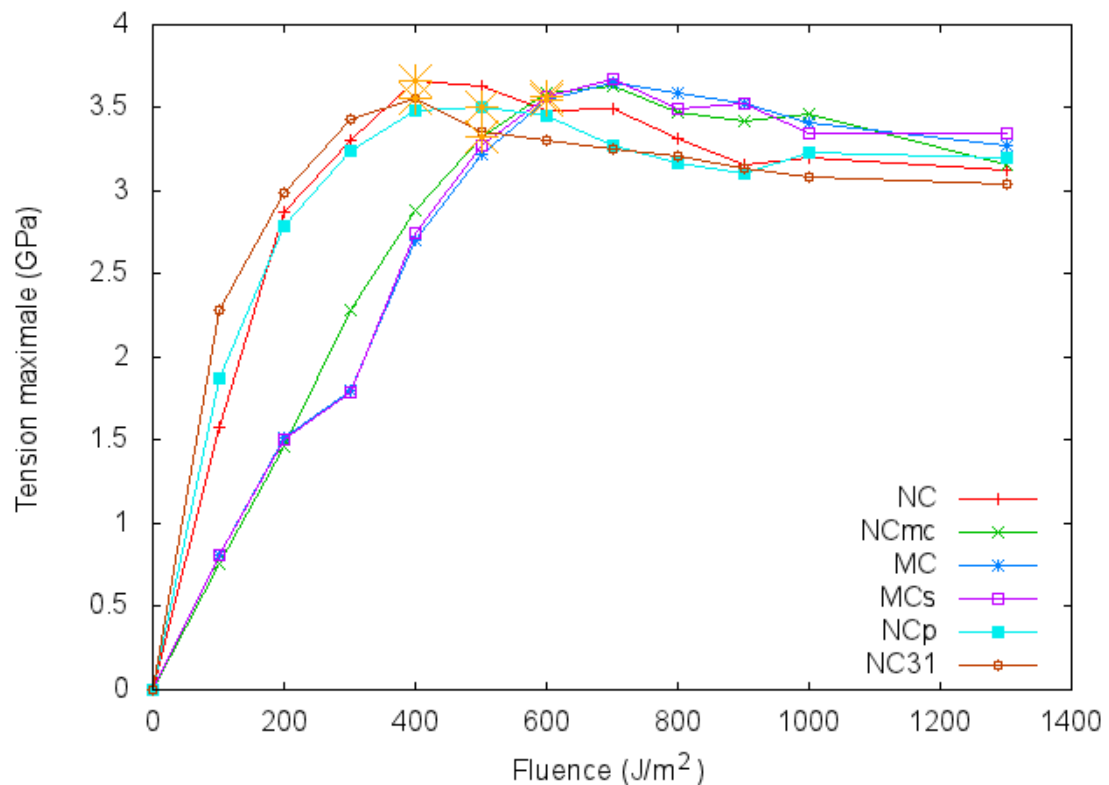


Figure 3.12 – Tension maximale enregistrée près de la face avant en fonction de la fluence pour chaque échantillon. Les étoiles correspondent au seuil de cavitation pour chaque cible.

La figure montre que si la tension maximale augmente initialement à un rythme similaire à celui de l'onde de compression, la progression s'arrête plus rapidement. Effectivement, toutes les courbes ont déjà atteint leur maximum à 700 J/m^2 et se mettent même

à décroître. La raison pour laquelle la tension ne continue pas à augmenter est simplement qu'au-delà d'une certaine tension la cavitation s'impose rapidement et l'empêche de dépasser cette valeur. De plus, la température du liquide sous tension augmentant avec la fluence, celui-ci devient de plus en plus enclin à la nucléation de pores et c'est pourquoi la tension maximale se met à lentement diminuer. Ces observations sont en accord avec Kuksin et coll. [100] (faisant appel au même potentiel que notre étude [58]) et Bazhirova et coll. [101] (utilisant un potentiel EAM pour le Pb, le Li et un système mixte PbLi) qui ont montré que le taux de nucléation des pores dans le liquide augmente exponentiellement avec la tension et la température. La référence [100] donne un taux de nucléation sous la forme $\log J/J_0 = A(a - a_{lim})$ avec J le taux de nucléation, J_0 un taux de référence, A est une constante à haute température, a est le paramètre de maille du système (ainsi comme $a^3 - a_0^3 \propto V - V_0 = \Delta V = -Vp/K$ où K est le module de déformation, a^3 augmente linéairement avec la pression) et a_{lim} est une fonction linéaire de la température.

Par ailleurs, le comportement observable à la figure 3.12 s'apparente à ce qu'on a pu voir auparavant en ce sens que l'onde de tension est plus importante à basse fluence pour les échantillons nanocristallins NC, NCp et NC31 que pour les autres échantillons. Cet état de fait possède bien évidemment la même cause, c'est-à-dire que le paramètre de couplage électron-phonon de ces trois cibles est plus important dans leur état solide, mais qu'il perd de son importance à plus haute fluence. Ainsi, la principale explication pour l'écart observé entre les seuils d'ablation pour chaque cible vient de cette progression plus ou moins rapide de la tension maximale atteinte.

Quelques autres points particuliers méritent l'attention : d'abord, on remarque que les courbes MC et MCs demeurent très similaires, même aux plus hautes fluences, ce qui confirme que la résistance du liquide sous tension est la principale variable déterminant la tension maximale atteinte. Ensuite, on peut voir que pour ces deux mêmes courbes une inflexion autour de 300 J/m^2 peut être observée. Celle-ci est attribuable à la réflexion de l'onde de tension à l'interface entre le solide et le liquide qui, de par leur densités différentes, possèdent des impédances mécaniques différentes. Une partie de l'onde est donc réfléchie avant qu'elle n'ait pu atteindre son amplitude maximale. Ce phénomène

n'est observable qu'en ce point étant donné que, pour les fluences plus élevées, l'onde atteint sa pleine amplitude avant d'atteindre l'interface alors que, pour les fluences plus faibles, celle-ci se développe dans le solide.

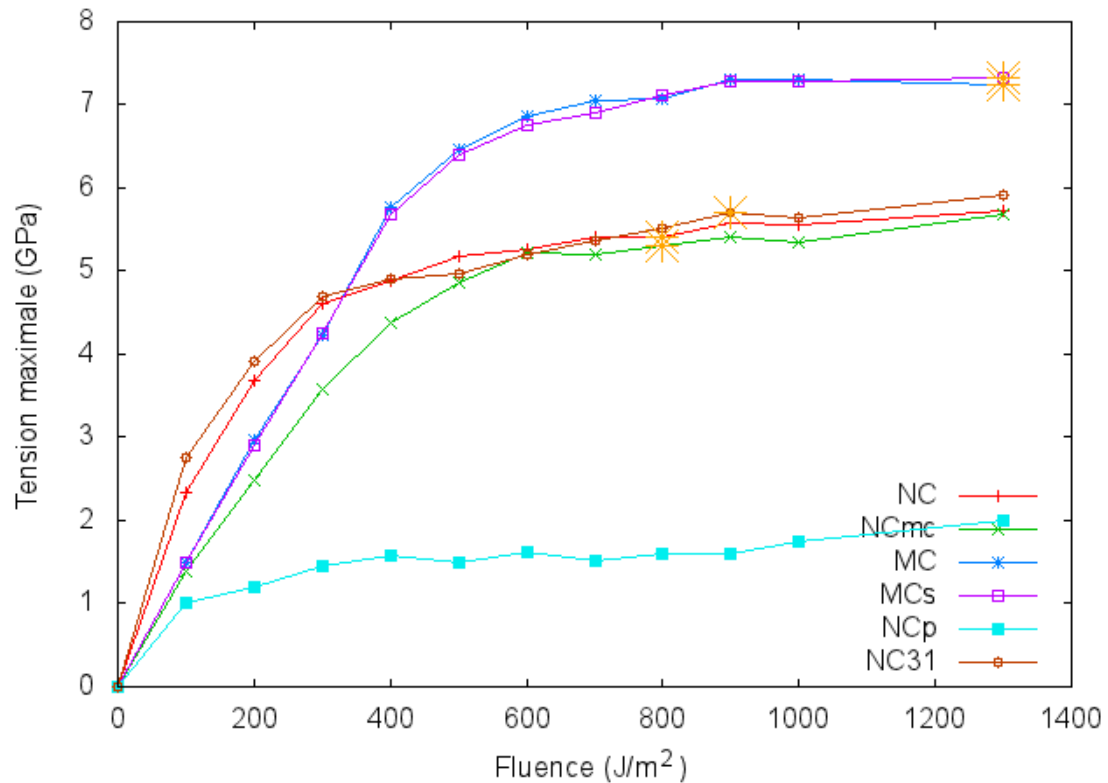


Figure 3.13 – Tension maximale enregistrée près de la face arrière en fonction de la fluence pour chaque échantillon. Les étoiles correspondent au seuil de spallation pour chaque cible.

Finalement, la figure 3.13 montre la tension maximale enregistrée près de la face *arrière* de la cible. Cette valeur correspond à la superposition de l'onde de compression se réfléchissant à la face arrière et de l'onde de tension se dirigeant toujours vers cette même face. Comme à la figure 3.12 on peut observer que cette valeur tend à converger rapidement vers une valeur maximale. Toutefois, dans ce cas la valeur semble dépendre du type de cible considéré. Effectivement, les cibles monocristallines atteignent une tension maximale d'environ 7-7,5 GPa alors que les cibles nanocristallines denses présentent des

valeurs inférieures à 6 GPa et que la cible poreuse atteint à peine une tension de 2 GPa.

La différence entre les résultats répertoriés à la figure 3.13 possède une explication en trois volets. En premier lieu, il est évident que la tension maximale atteinte à l'arrière dépend directement des ondes produites à l'avant. Ceci permet d'expliquer l'essentiel des différences sous le seuil de spallation. Ensuite, il faut considérer la dissipation de l'onde entre le moment où elle est émise et celui où celle-ci atteint la face arrière. Ainsi, les échantillons nanocristallins, présentant une structure plus désordonnée, sont plus susceptibles de subir des déformations plastiques dont la formation requiert l'absorption d'une certaine quantité d'énergie. Celle-ci provient directement de l'énergie mécanique portée par l'onde de pression. Ce point explique principalement la très faible tension observée pour l'échantillon NCp. Le compactage (l'action de combler les espaces vides sous l'effet de la pression) du matériau poreux étant extrêmement efficace à la relaxation de la pression, l'onde de choc est pratiquement complètement dissipée après avoir traversé les 571 nm d'épaisseur que possède cet échantillon. En troisième lieu, on voit que, un peu avant le seuil de spallation, la progression ralentit considérablement. Ceci s'explique par la relaxation de la tension lors de la rupture du solide. Les valeurs présentées au-delà du seuil de spallation correspondent donc à la tension maximale supportée avant l'apparition de dommages importants. Nous reviendrons sur ce point plus bas.

3.2.3 Propagation de l'onde et taux de déformation

Malgré qu'elle aille au-delà du cadre de l'ablation, cette question est intéressante pour mieux comprendre nos matériaux et les effets que peut avoir l'onde de choc sur leur intégrité. Pour commencer, on peut tenter d'observer la vitesse de propagation du choc à travers le matériau. Pour ce faire, on détermine la position du point possédant la pression la plus élevée à chaque calcul des statistiques. On prend ensuite la dérivée temporelle de cette fonction sur l'intervalle de temps pertinent et on obtient la vitesse de propagation du choc. Les résultats sont présentés à la figure 3.14.

On remarque que la vitesse augmente faiblement avec la fluence (l'incertitude sur chacune des valeurs est de l'ordre de ± 100 m/s) puis semble stagner. Ceci s'explique en

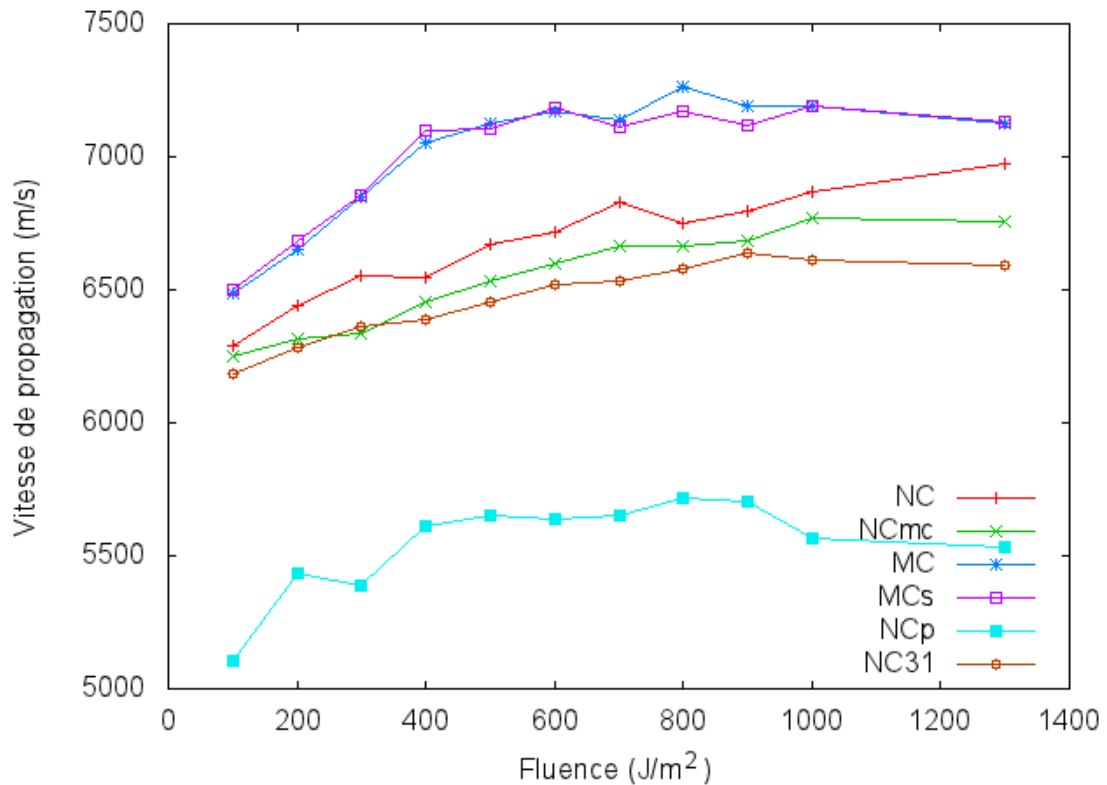


Figure 3.14 – Vitesse de propagation de l’onde de choc en fonction de la fluence pour chaque échantillon.

considérant la formulation générale pour la propagation d’une onde mécanique :

$$s = \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho}} \quad (3.3)$$

ce qui se traduit typiquement pour la progression d’une onde acoustique dans un solide par :

$$s = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (3.4)$$

où les quantités ρ (densité), K (module de déformation) et G (module de cisaillement) sont considérées comme des constantes dans le contexte acoustique. Toutefois, les pressions rencontrées ici étant importantes, on doit plutôt prendre ces valeurs comme des

fonctions de la pression maximale (étant donné qu'on s'intéresse plus spécifiquement à la propagation du point présentant cette pression) :

$$U_s = \sqrt{\frac{K(p_{max}) + \frac{4}{3}G(p_{max})}{\rho(p_{max})}}. \quad (3.5)$$

On voit dès lors que la vitesse de propagation supérieure dans les cibles monocristallines est explicable par la valeur presque deux fois supérieure du module de cisaillement dans celles-ci alors que la vitesse faible dans la cible poreuse est due à son module de compression plus faible. Pour expliquer la progression en fonction de la fluence (et donc en fonction de la pression maximale) de la vitesse de propagation on doit se tourner vers la forme que possèdent les fonctions $\rho(p)$, $K(p)$ et $G(p)$. La densité croît bien entendu avec la pression, relativement lentement, tel qu'on peut le voir à la figure 3.15. Le module de déformation est aussi une fonction croissant relativement lentement avec la pression, le solide devenant de plus en plus difficile à comprimer. La situation pour NCp est toutefois différente : le compactage de la cible est synonyme d'une diminution significative de la valeur de K . Ces résultats sont présentés à la figure 3.16. Finalement, le cas du module de cisaillement est un peu plus complexe. Le portrait typique pour un matériau élastique-parfaitement plastique (comme le sont généralement les métaux, en première approximation) est que G demeure à peu près constant jusqu'à une pression critique (la limite d'élasticité) pour laquelle la déformation du solide devient parfaitement plastique et le module de cisaillement tombe brusquement. C'est approximativement ce qui se produit pour les cibles monocristallines. Par contre, les cibles nanocristallines montrent plutôt une diminution progressive, pratiquement linéaire à mesure que la pression augmente. On peut voir la progression de G (calculée selon $G = \frac{1}{2} \frac{d(\sigma_z - \sigma_x)}{d\epsilon_z}$ lors de simulations de compression uniaxiale à $\dot{\epsilon}_z = 4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) en fonction de la pression, pour chacune des quatre microstructures étudiées, à la figure 3.17.

La figure 3.11 nous indique que les ondes de pression se propageant dans les cibles atteignent environ 7 GPa (on se rappelle que l'amplitude de l'onde de pression équivaut à la moitié de la pression maximale mesurée lors de l'absorption) ce qui correspond au point où G se met à décroître de façon marquée pour les cibles MC et MCs. C'est ce qui

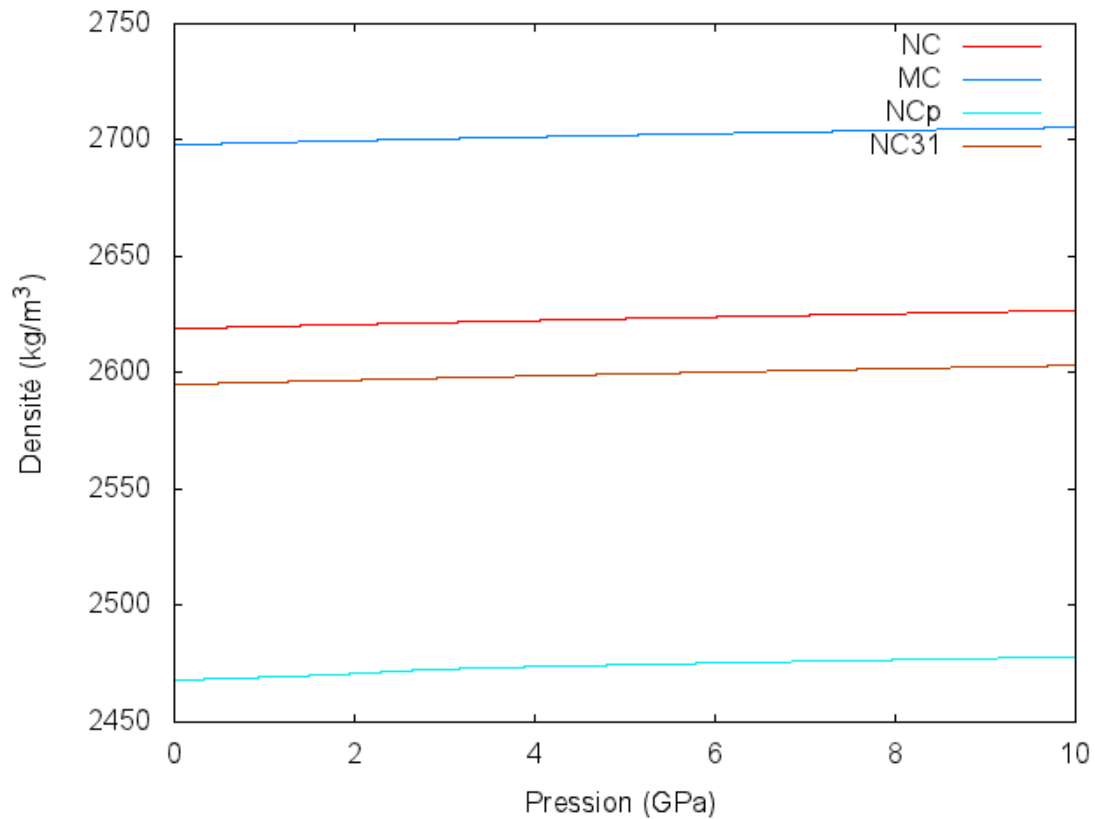


Figure 3.15 – Densité des échantillons en fonction de la pression.

explique la légère diminution de la vitesse de propagation du choc pour la fluence la plus élevée.

Au-delà de cet accord qualitatif, on trouve aussi un accord quantitatif acceptable entre les résultats présentés à la figure 3.14 et ceux qu'on obtient en utilisant l'équation 3.5. Par exemple, si on considère la fluence $F = 400 \text{ J/m}^2$ et qu'on emploie les valeurs des figures 3.15, 3.16, 3.17 en prenant p_{max} comme équivalente à la moitié de la valeur présentée à la figure 3.11 on obtient les vitesses suivantes : 6208 m/s pour NC, 6989 m/s pour MC, 6190 m/s pour NCp et 5913 pour NC31. Les vitesses sont donc toutes légèrement sous-estimées exceptée celle trouvée pour NCp qui est assez fortement surestimée. Ces écarts s'expliquent par notre estimation plutôt simpliste de p_{max} . Comme la pression varie lors de la progression de l'onde dans la cible (en particulier, elle diminue rapidement en NCp, ce qui fera diminuer sa vitesse) un accord encore meilleur

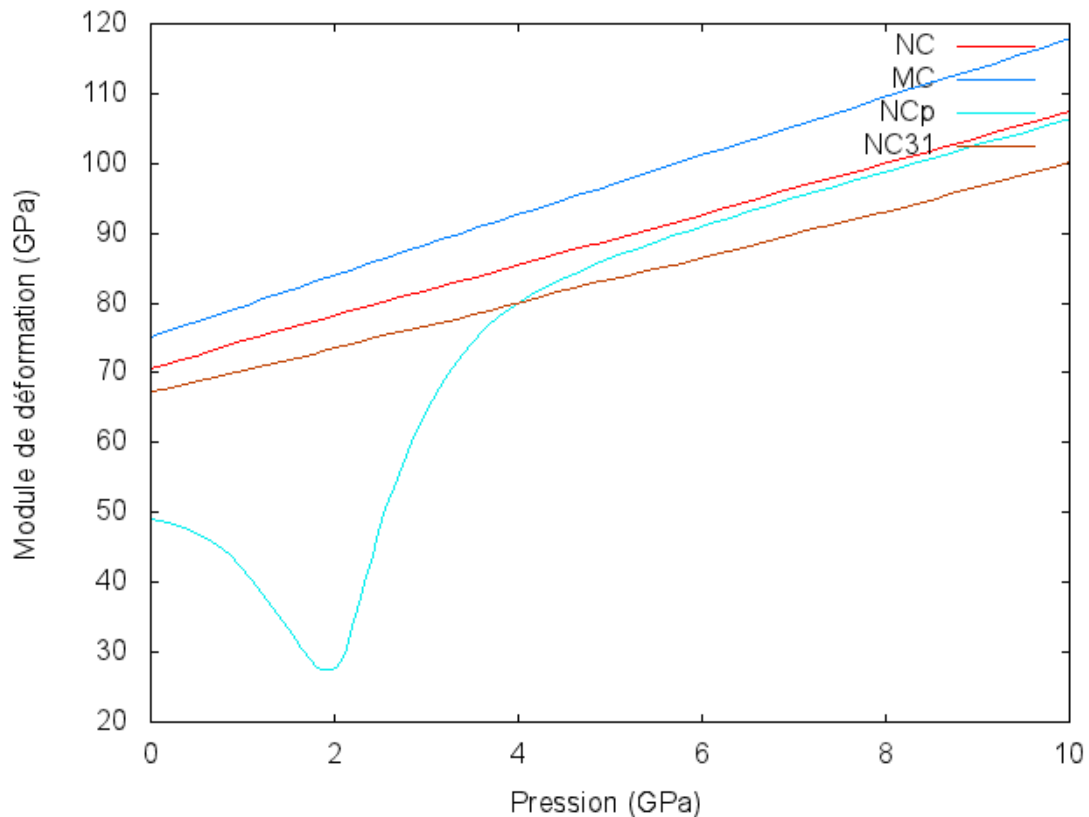


Figure 3.16 – Module de déformation K des échantillons en fonction de la pression.

serait probablement atteint en considérant la pression instantanée.

Par ailleurs, une variable fort importante lorsqu'on considère l'effet des ondes mécaniques sur les matériaux est le taux de déformation $\dot{\epsilon}$, c'est-à-dire la vitesse à laquelle un matériau prend de l'expansion ou se contracte sous l'effet de l'onde. Son importance tient dans le fait qu'elle influence les mécanismes de déformation du matériau. Effectivement, on comprend désormais que, pour une même pression finale, plus la déformation est rapide et moins les mécanismes de déformation plastique ont l'occasion d'agir et plus la rigidité du matériau semble importante (voir, entre autres [102–104]). De même, on remarque que plus un matériau est mis sous tension rapidement plus sa résistance à la fracture sera élevée. Aussi, le taux de déformation est directement relié au profil du choc, un choc plus abrupt (pour lequel la pression/tension augmente rapidement) provoquant bien entendu un taux de déformation plus élevé. Le profil étant lui-même relié à

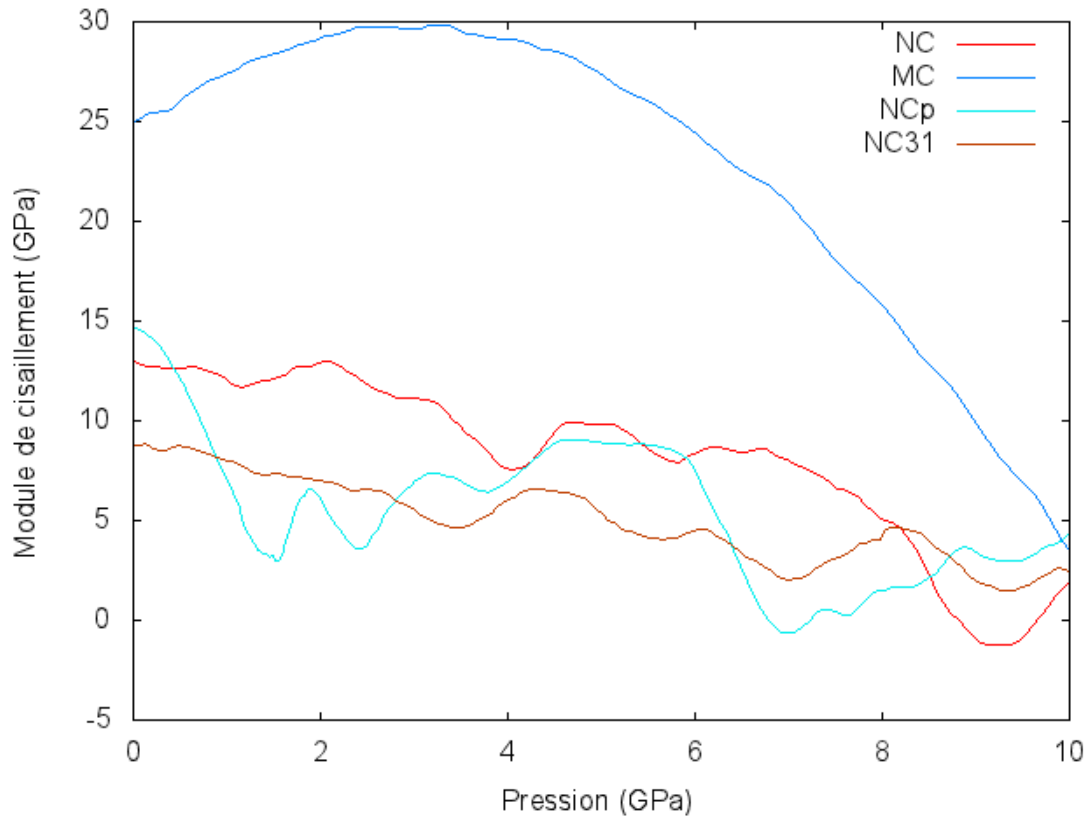


Figure 3.17 – Module de cisaillement G des échantillons en fonction de la pression.

la méthode de production du choc, nous avons mesuré la valeur du taux de déformation associé aux ondes de compression voyageant dans le solide pour voir comment celui-ci variera d'un type de cible à l'autre. Le calcul s'effectue directement selon l'équation :

$$\dot{\epsilon}_z = \frac{d}{dt} \left(\frac{du_z}{dz} \right) = \frac{dv_z}{dz} \quad (3.6)$$

où u_z représente le déplacement moyen et v_z la vitesse moyenne des particules selon l'axe z . Pour obtenir une valeur représentative, nous nous sommes servis de la deuxième égalité et du profil de vitesse des particules obtenu à $t = 25$ ps (le front de l'onde est alors pleinement formé). Comme on peut le voir sur la figure 3.18, la vitesse ne progresse pas linéairement ; nous employons donc simplement une fonction linéaire allant de la base à la crête pour déterminer la dérivée moyenne de la fonction. Les valeurs ainsi obtenues

sont rapportées dans la figure 3.19.

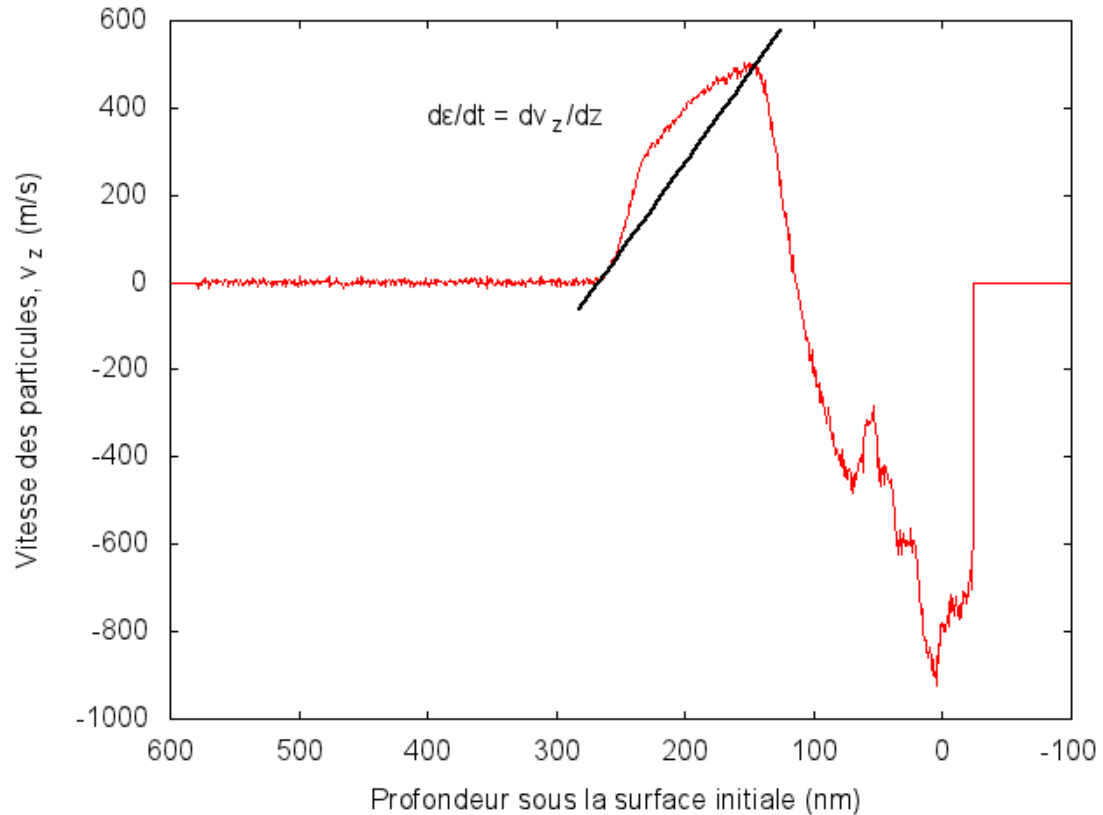


Figure 3.18 – Explication de la méthode employée pour calculer le taux de déformation, la droite apparaissant sur la figure permet d’obtenir le taux de déformation moyen sur le front.

Celle-ci montre que le taux de déformation est extrêmement élevé (de l’ordre de 10^9 s^{-1}) dans tous les cas et que celui-ci progresse lentement. Ce fait était lui aussi prévisible, le taux de déformation progressant avec la pression appliquée. On remarque néanmoins que les taux associés aux cibles NC et NC31, dont les couplages électron-phonon sont les plus élevés, sont particulièrement prononcés (l’écart avec les cibles monocristallines atteignant plus de 100%, soit beaucoup plus que l’écart entre les pressions). Ainsi, on comprend que les cibles nanocristallines permettent d’obtenir une onde mécanique dont le front est extrêmement abrupt. La cible NCp présente encore une fois un comportement bien particulier, le taux de déformation progressant très rapidement. Cette augmentation rapide s’explique en premier lieu par le module de compression plus

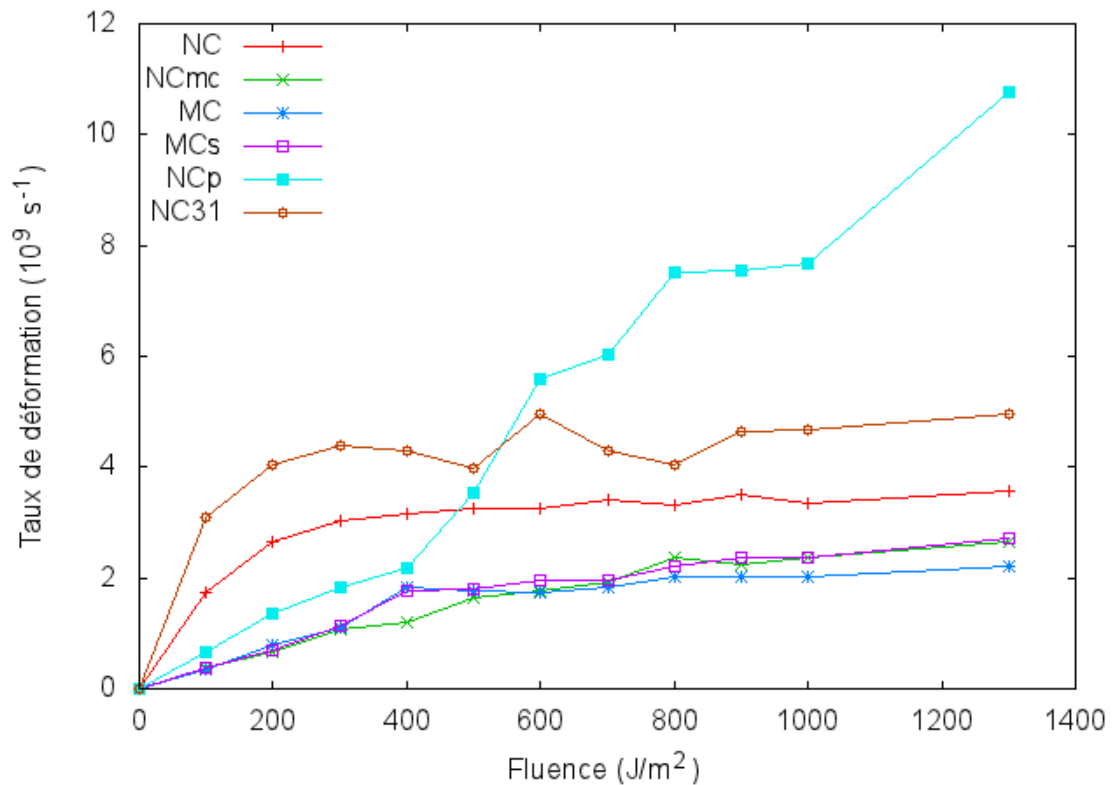


Figure 3.19 – Taux de déformation en fonction de la fluence pour chaque échantillon.

faible de cette cible, mais aussi par les mécanismes de dissipation de la pression très efficaces dans le solide poreux. Le front devient donc très abrupt de par la dissipation constante du "pied" de l'onde. Comme les données servant à produire la figure 3.19 sont calculées à un instant précis et qu'elles sont fortement influencées par la forme exacte de l'onde mécanique, ces données possèdent une erreur statistique significative, particulièrement dans le cas de NCp dont l'inhomogénéité est plus importante. Ces résultats permettent néanmoins de voir qu'un taux de déformation significativement plus important est atteint dans les cibles NC, NC31 et NCp et que le taux de déformation tend, en général, à stagner/progresser lentement à haute fluence.

3.2.4 Rupture sous tension

Tel que mentionné plus tôt, une grande part de l'intérêt porté aux phénomènes mécaniques lors de l'irradiation d'une cible par un laser est liée à comment ceux-ci viennent à générer ou, du moins, à amplifier l'ablation. Parvenir à prédire les conditions nécessaires à la rupture du matériau serait donc particulièrement intéressant. Pour ce qui est de la cavitation de la face avant, il faut au minimum recenser, en plus de la tension, la température et le taux de déformation. Le tableau 3.II contient ces valeurs pour le seuil de cavitation, de même que la fluence correspondante. Il est à noter que les taux de déformation sont encore de beaucoup supérieurs aux résultats de la figure 3.19, ceux-ci étant associés au passage rapide du matériau d'un état de compression à un état de tension.

Cible	Fluence (J/m ²)	Tension (GPa)	$\dot{\epsilon}$ (10 ⁹ s ⁻¹)	Température (K)
NC	400	3,66	11,2	1303
NCmc	500	3,33	8,1	1102
MC	600	3,55	10,5	988
MCs	600	3,57	11,2	1433
NCp	500	3,51	14,2	1861
NC31	400	3,56	15,3	1730

Tableau 3.II – Fluence, tension maximale, taux de déformation et température locale associée au seuil de cavitation pour chaque échantillon.

En faisant le rapprochement entre les données de la figure 3.12 et celles-ci, on réalise rapidement que les échantillons possédant le seuil d'ablation le plus faible sont effectivement ceux pour lesquels la tension maximale croît le plus vite. Aussi, les valeurs de tension menant à l'ablation sont toutes situées près de 3,5 GPa. Les écarts observables pour les échantillons NC et NCmc sont en partie attribuables à la nature aléatoire du processus de nucléation des pores et à la taille relativement modeste des échantillons de même qu'à la différence entre les taux de déformation subis par les cibles. Par ailleurs, on remarque que les fluences menant à l'ablation correspondent ou sont légèrement inférieures au point maximal de chacune des courbes de la figure 3.12. Ceci vient confirmer que la cavitation limite la tension maximale observable dans le liquide. Comme cette tension maximale a tendance à diminuer lorsque la fluence augmente, on doit conclure que la résistance à la tension du liquide diminue lorsque son énergie est plus importante.

On réaffirme donc l'hypothèse selon laquelle la température plus élevée du liquide diminue la tension nécessaire à sa cavitation. Les résultats rapportés dans le tableau 3.II de même que la figure 3.12 poussent toutefois à croire que cet effet est modeste.

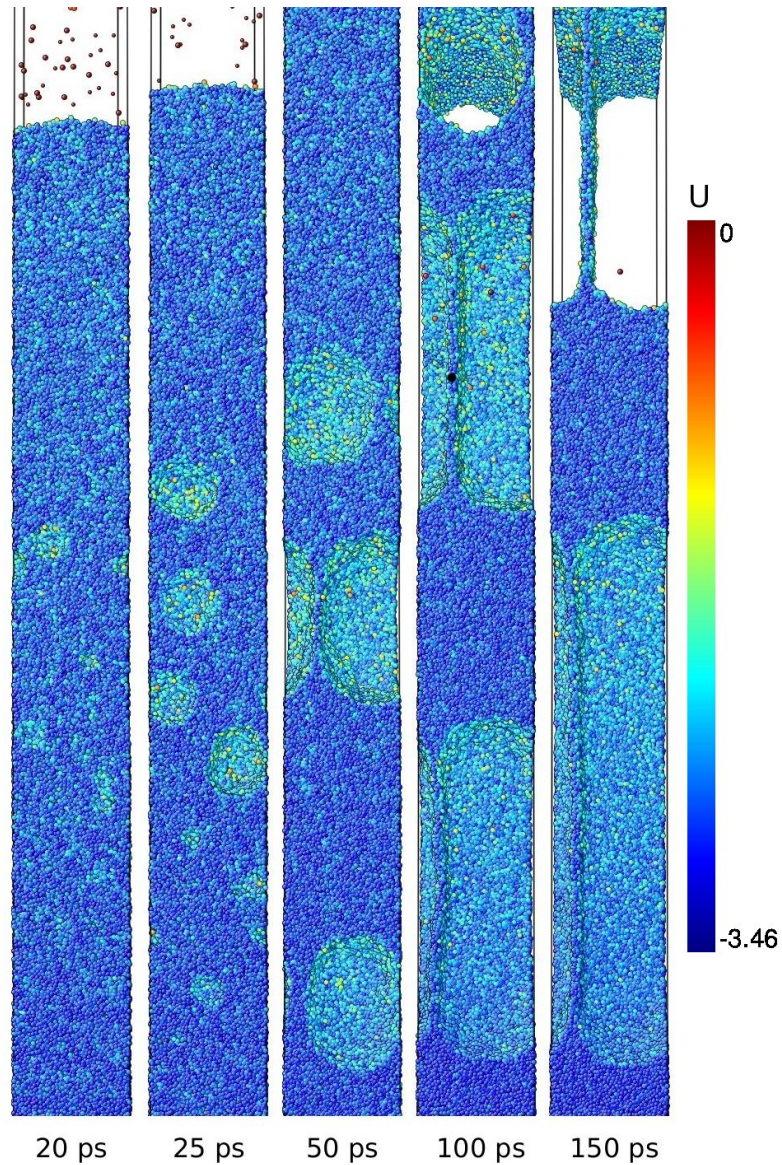


Figure 3.20 – Progression de la cavitation près de la face avant de la cible NC. Le code de couleur indique l'énergie potentielle de chaque atome.

La figure 3.20 montre la progression de la cavitation du liquide : les premières zones de faiblesse apparaissent au moment où la tension est maximale, environ 20 ps après

le début de la simulation. Près de celle-ci apparaissent des poches de vide bien visibles d'un diamètre de quelques nanomètres après seulement 5 ps supplémentaires. La croissance des ces dernières ralentit ensuite beaucoup, l'onde de tension s'étant éloignée. Ces poches continuent néanmoins à prendre de l'expansion jusqu'au moment où le liquide se met à céder totalement, vers 150 ps dans ce cas-ci.

On peut également s'intéresser à la rupture du matériau à la face arrière de la cible. À ce point, la rupture s'effectue dans le solide, il s'agit donc de spallation. Celle-ci se produit à une température proche de la température ambiante, cette variable n'est donc pas un facteur important. Le tableau 3.III regroupe les fluences et les tensions maximales associées au seuil de spallation de la face arrière de même qu'au seuil d'apparition de dommages significatifs (apparition de pores).

Cible	Spallation			Dommages		
	F (J/m ²)	Tension (GPa)	$\dot{\epsilon}$ (10 ⁹ s ⁻¹)	F (J/m ²)	Tension (GPa)	$\dot{\epsilon}$ (10 ⁹ s ⁻¹)
NC	800	5,40	4,6	700	5,40	4,6
NCmc	800	5,30	3,9	600	5,23	3,5
MC	1300	7,24	6,4	1000	7,31	4,5
MCs	1300	7,33	6,6	900	7,28	4,4
NCp	S/O	S/O	S/O	S/O	S/O	S/O
NC31	900	5,70	6,9	800	5,52	7,0

Tableau 3.III – Fluence, tension maximale et taux de déformation associés au seuil de spallation de la face arrière de même qu'au seuil de dommages de la face arrière pour chaque échantillon.

On réalise que chaque microstructure possède un seuil de résistance différent. Les cibles NC et NCmc sont les moins résistantes étant donné le rôle important que jouent les joints de grains lorsque des taux de déformation importants sont en jeu. La figure 3.21 montre bien que la nucléation des pores s'effectue exclusivement aux joints de grains. On voit, de plus, que la fracture se concentre dans les régions où la densité de joints de grains est très grande.

Les cibles MC et MCs sont, de leur côté, les plus résistantes (comme en témoigne le tableau 3.III) étant donné que leur structure totalement cristalline ne présente initialement aucune zone privilégiée pour l'initiation de la fracture. La figure 3.21 nous montre

que le phénomène implique d'abord l'apparition de bandes de cisaillement qui, lorsqu'elles se croisent, produisent des régions propices à la création de pores dans la cible. Comme ces bandes prennent un certain temps à se former, une tension plus importante est atteinte avant que la rupture puisse se produire. Ce n'est que par la suite que ces pores peuvent commencer à prendre de l'expansion.

Pour ce qui est de la cible NC31, celle-ci semble plus résistante que les cibles NC et NCmc à cause du volume très important que forment les joints de grains. Ainsi, les cristallites sont tellement petites que la déformation se traduit par la production d'un grand nombre de petits pores au lieu de se concentrer dans quelques points précis comme dans NC et NCmc. La cible arrive donc à accommoder une déformation plastique plus importante avant sa rupture. Finalement, la dissipation très rapide de l'onde mécanique dans la cible NCp a rendu impossible d'y produire quelques dommages que ce soit en lien avec la spallation. Par ailleurs, on remarque aussi que la fracture est ductile dans chacune des cibles, résultant toujours de la croissance de pores sphériques plutôt que de la propagation de fissures.

S'il ne semble pas exister d'étude rapportant la résistance à la spallation pour l'aluminium nanocristallin à haut taux de déformation, l'exercice a par contre été entrepris pour le cuivre (expérimentalement [105], et par dynamique moléculaire [106, 107]). Les résultats alors obtenus vont dans le même sens que ceux rapportés ici : les cibles nanocristallines montrent une résistance à la fracture supérieure aux cibles polycristallines ($d \sim 1 \mu\text{m}$), mais légèrement inférieure aux cibles monocristallines. Pour revenir à l'aluminium, il semble que nos échantillons monocristallins montrent une résistance moindre que ce qu'on trouverait en laboratoire. Moshe et coll. [99] ont mesuré une tension maximale de $8,0 \pm 0,1 \text{ GPa}$ pour $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ dans leurs échantillons (probablement polycristallins). Aussi, Chen et coll. [108] ont montré, quoique pour des taux de déformation de l'ordre 10^6 s^{-1} seulement, qu'un monocristal d'orientation [100] était plus résistant à la tension qu'une cible polycristalline. Notre potentiel semble donc sous-estimer la résistance à la tension du solide de manière significative.

Les tensions obtenues sont toutefois en accord avec des simulations d'étirement uniaxial à haut taux de déformation que nous avons effectuées et dont les résultats sont

présentés à la figure 3.22. Le taux de déformation associée avec cette figure est de $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, ce qui est du même ordre que les valeurs obtenues lors de l’ablation (voir la figure 3.19). La figure 3.22 montre qu’après un étirement de 10% la cible NC subit une tension de 5,2 GPa qui la fait céder. Les cibles MC et NC31 atteignent quant à elles un étirement de 11,5% et une tension de 5,8 GPa confirmant leur plus grande résistance. On remarque que les valeurs pour ces deux cibles sont beaucoup plus similaires que ce que l’on a pu voir au tableau 3.III. Ceci s’explique par le caractère transitoire de la tension lors de l’ablation par rapport à l’étirement en continu appliqué lors des simulations ayant servi à produire la figure 3.22. Ceci illustre comment le temps au cours duquel le solide est sous tension peut aussi être une variable importante et comment la rupture se produit beaucoup plus rapidement dans le matériau nanocristallin.

3.2.5 Contraintes résiduelles

Les contraintes latérales imposées par la géométrie de nos simulations, qui reproduisent la situation au centre de la zone irradiée, font en sorte que les sections solides dont la température augmente considérablement ne peuvent prendre de l’expansion et atteindre une contrainte nulle. Ainsi, une contrainte résiduelle persiste tant que la température du solide demeure supérieure à la température ambiante [109–111]. Dans la réalité, cette contrainte est répartie de manière plus complexe dû à la géométrie en coupole du cratère d’ablation (par opposition à notre géométrie parfaitement plane). Les simulations en dynamique moléculaire pouvant reproduire cette géométrie avec des dimensions se rapprochant de la réalité expérimentale étant encore hors de portée, il demeure difficile de prédire totalement leurs effets. Nos simulations ne permettant malheureusement pas de trancher cette question, il est néanmoins possible d’observer comment se compare la situation dans les cibles monocristallines et nanocristallines. La figure 3.23 montre le profil de la contrainte dans les cibles MC et NC31 à $t = 100 \text{ ps}$ (auquel moment l’onde de pression s’est éloignée).

On y remarque, et la situation est analogue pour les autres cibles, que si la cible monocristalline présente une contrainte résiduelle atteignant $\sim 0,93 \text{ GPa}$, une valeur similaire à celle obtenue par les simulations en éléments finis de Yilbas et coll. [111], la

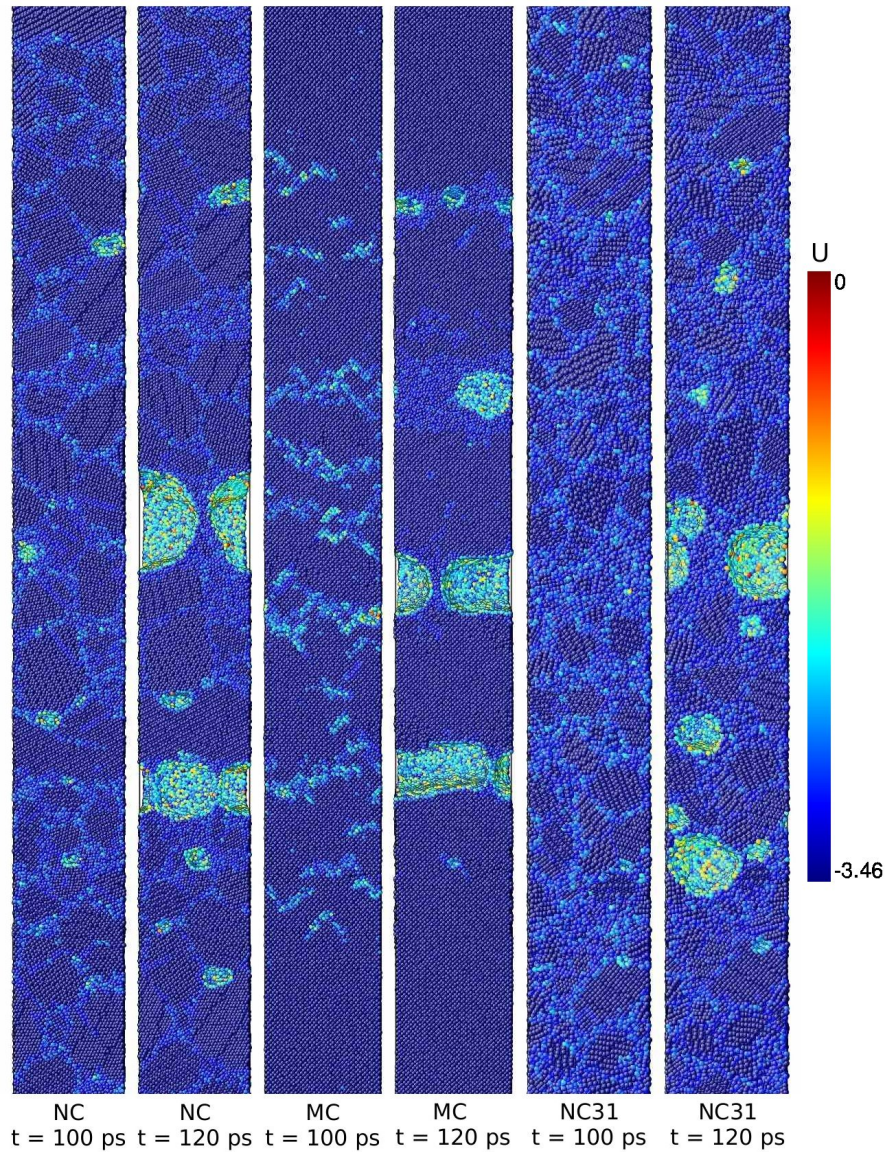


Figure 3.21 – Étapes initiales de la spallation dans les cibles NC, MC et NC31.

cible nanocristalline ne présente *aucune* contrainte résiduelle. En effet, si on se concentre sur la partie avant de la cible, on remarque que la contrainte dans la direction d'irradiation σ_z est nulle pour les deux cibles, tel qu'attendu, étant donné que la cible est libre de prendre de l'expansion dans cette direction. Par contre, si la contrainte latérale moyenne $(\sigma_x + \sigma_y)/2$ est nulle pour la cible NC31, dans MC celle-ci croît à mesure qu'on s'approche de l'interface solide-liquide pour ensuite brusquement retomber à zéro dans le

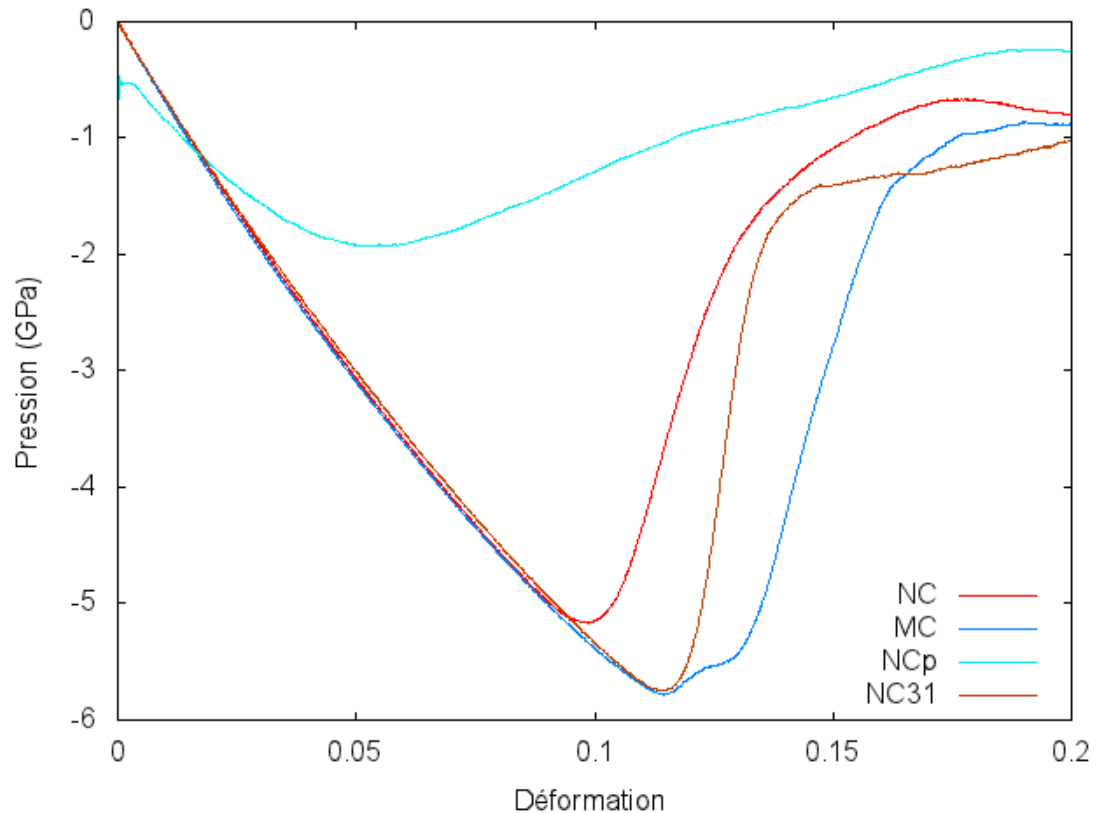


Figure 3.22 – Pression calculée en fonction de la déformation ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) selon z pour quatre cibles.

liquide (environ 40 nm sous la surface). La profondeur de fusion de la cible NC31 est aussi d'environ 40 nm (les fluences ont été choisies dans ce but) ; il est malgré cela impossible de déceler un saut dans la contrainte latérale comme on peut l'observer dans la cible MC. Or, on peut expliquer la contrainte dans cette cible monocristalline directement par la dilatation thermique de celle-ci. Considérant une situation de contrainte plane ($\sigma_z = 0$) on sait que la contrainte dans la direction x (la situation est identique en y) est donnée par :

$$\sigma_x = \frac{E}{1 - \nu^2} (\epsilon_x + \nu \epsilon_y) \quad (3.7)$$

où $E = 66,8 \text{ GPa}$ est le module de Young, $\nu = 0,347$ est le coefficient de Poisson tous deux obtenus à partir des données du tableau 3.I ($E = 9KG/(3K + G)$ et $\nu = (3K - 2G)/(6K + 2G)$) et $\epsilon_{x,y}$ est la déformation en x , y . Cette déformation corres-

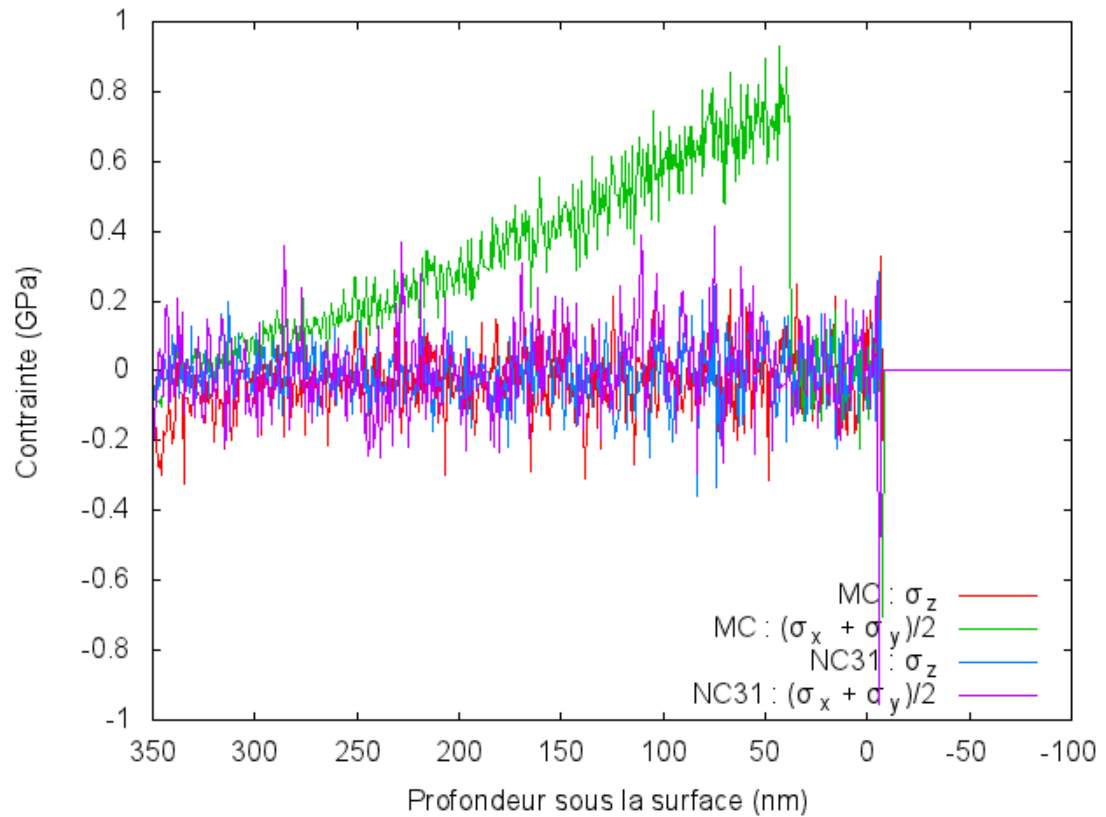


Figure 3.23 – Profil de contrainte près de la surface dans les échantillons MC ($F = 300 \text{ J/m}^2$) et NC31 ($F = 200 \text{ J/m}^2$) pour $t = 100 \text{ ps}$.

pond approximativement à l'expansion thermique que prendrait le solide s'il n'était pas contraint :

$$\varepsilon_{x,y} = \alpha_v \Delta T / 3 \quad (3.8)$$

où ΔT ($\sim 500 \text{ K}$) est la différence entre la température d'équilibre du solide et la température au front de fusion. Le facteur $1/3$ reflète le fait que le coefficient d'expansion thermique linéaire vaut le tiers du coefficient d'expansion volumétrique. On obtient ainsi une contrainte de $0,94 \text{ GPa}$, en excellent accord avec ce qui est observé.

Le même calcul repris pour les cibles nanocristallines produit des valeurs inférieures ($0,50 \text{ GPa}$, $0,47 \text{ GPa}$ et $0,33 \text{ GPa}$ respectivement, pour les cibles NC, NCp et NC31) mais qui devraient tout de même être observables. Pour expliquer le fait qu'on observe une valeur strictement nulle, il est nécessaire de recourir à une inspection de la structure

du cristal près de l'interface entre le solide et le liquide. La figure 3.24 illustre comment, par une croissance de la taille des grains de la section à haute température du solide, celui-ci compense son expansion thermique en diminuant sa densité à l'équilibre. En effet, la dilatation thermique du solide amène une augmentation du volume spécifique allant jusqu'à environ 2%, ce qui correspond à la différence de densité entre la phase monocristalline et la phase nanocristalline. Ce réarrangement permet donc de compenser, de manière exacte semble-t-il, la prise d'expansion de la cible.

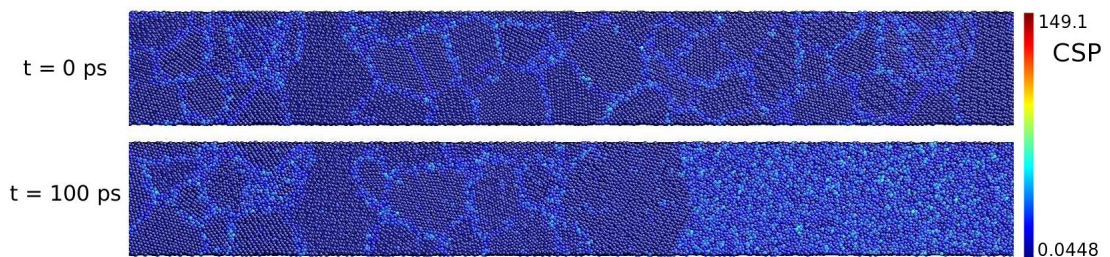


Figure 3.24 – Section de la cible NC ($F = 200 \text{ J/m}^2$) près de l'interface solide-liquide pour $t = 0 \text{ ps}$ et $t = 100 \text{ ps}$. Le code de couleur indique le paramètre de centrosymétrie (CSP) de chaque atome.

3.2.6 Conclusion

En résumé, les échantillons nanocristallins présentent un comportement distinct de leur contrepartie monocristalline en ce qui a trait aux phénomènes mécaniques en lien avec l'ablation laser par impulsions ultrabrèves. En premier lieu, les cibles nanocristallines présentent des différences d'ordre quantitatif telles que des ondes de pression plus intenses, le couplage électron-phonon plus important permettant une augmentation plus rapide de la température des ions. De plus, on a pu voir que cette augmentation rapide de la température se traduit aussi par un taux de déformation plus important dans les cibles nanocristallines. La tension maximale étant directement liée à la pression maximale, celle-ci aussi est supérieure dans les cibles nanocristallines. Ainsi, l'écart entre les seuils d'ablation a pu être expliqué, la cavitation étant précipitée par cette tension plus intense dans les cibles nanocristallines. Par contre, les différents seuils de spallation ont plutôt été attribués à la structure des matériaux considérés, les cibles présentant les plus

grosses cristallites étant les plus propices à subir ce phénomène dû aux régions sensibles à la nucléation de pores que sont les joints de grains. On a aussi montré que la propagation de l'onde est plus rapide dans le solide monocristallin, en bonne partie grâce au module de cisaillement plus important de celui-ci. On a aussi pu observer une différence d'ordre qualitatif lorsqu'on a vu que, si les cibles monocristallines sont soumises à des contraintes résiduelles de l'ordre de 0,93 GPa, provoquées par une expansion thermique du solide dans le plan perpendiculaire à l'axe d'irradiation, les cibles nanocristallines en sont exemptes dû à la croissance cristalline qui permet une densification du solide qui compense cette expansion.

Pour ce qui est de la comparaison des échantillons nanocristallins entre eux, on remarque que leurs propriétés sont exacerbées à mesure que la taille de leurs cristallites est réduite, la cible NC31 montrant des pressions encore plus élevées, des taux de déformation plus élevés et une vitesse de propagation des ondes mécaniques plus faible. La cible poreuse, quant à elle, possède la particularité de pouvoir absorber l'onde de choc de façon extrêmement efficace.

3.3 Zone affectée par la chaleur et fusion

3.3.1 Front de fusion, introduction

Un phénomène intrinsèquement lié à l'ablation est la propagation d'un front de fusion et la création d'une zone affectée par la chaleur (*heat affected zone*, HAZ). Le phénomène étant généralement considéré comme nuisible, il est intéressant de l'étudier pour tenter de découvrir comment réduire son importance. Ceci apparaît spécialement important lors de l'ablation de cibles nanocristallines étant donné qu'une partie des propriétés intéressantes de celles-ci se trouveraient amoindries par la recristallisation/croissance cristalline. Par ailleurs, il demeure tout à fait imaginable de viser l'objectif inverse et de faire fondre la cible de manière contrôlée dans le but de causer la production de défauts, d'amener la cible à se resolidifier [112] localement ou pour procéder à du soudage laser [113].

Bien que les dommages puissent s'étendre à une zone plus large, l'indicateur le plus

clair de l'étendue de la zone affectée par la chaleur est la zone qui subira la fusion lors de l'ablation. Nous nous attarderons donc principalement à caractériser celle-ci. *A priori*, il devrait être possible de déceler des différences entre la dynamique de propagation du front de fusion dans chaque cible. Celles-ci ont deux causes potentielles : tout d'abord, les métaux nanocristallins possédant une énergie de cohésion par atome et une densité moins élevée que les échantillons monocristallins, on s'attend à ce que leur fusion soit plus rapide et plus importante. De plus, les propriétés électroniques de ces matériaux étant variées, tel qu'on le constate en observant leurs paramètres TTM, leurs échanges de chaleur (d'une tranche à l'autre, des électrons aux ions) ne progresseront pas au même rythme.

3.3.2 Profondeur de fusion

De manière générale, la vitesse de propagation du front est conditionnée par la quantité d'énergie amenée à l'interface solide-liquide et par la quantité de chaleur nécessaire à la fusion d'une unité de volume de matière. Dans cette optique, observons d'abord comment varie la progression du front de fusion en fonction de la fluence absorbée. La figure 3.25 présente la position du front de fusion en comparaison avec la position initiale de la surface de la cible après 150 ps (temps de la fin de nos simulations, la profondeur de fusion à ce moment correspond à peu près à la profondeur maximale) en fonction de la fluence et pour chacune des cibles. L'erreur absolue associée à ces valeurs, obtenues en comparant différentes simulations ayant les mêmes paramètres initiaux, est inférieure à 10 nm, ses causes principales sont l'écart au niveau du rendement d'ablation de même que l'erreur statistique provenant de l'inhomogénéité des cibles nanocristallines.

Chaque échantillon montre une croissance de la profondeur de fusion sous-linéaire en fonction de la fluence. La figure 3.26 nous montre d'ailleurs une progression plus lente qu'une loi de puissance à basse fluence. Ceci serait en accord avec une relation logarithmique caractéristique d'un profil de température exponentiel. À plus haute fluence, le régime s'approche de $F^{0,7}$ pour chaque type de cibles. On note que la transition entre ces deux régimes semble coïncider assez bien avec les seuils d'ablation obtenus précédemment (NC et NC31 : 400 J/m² ; NCmc et NCp : 500 J/m² ; MC et MCs : 600 J/m²),

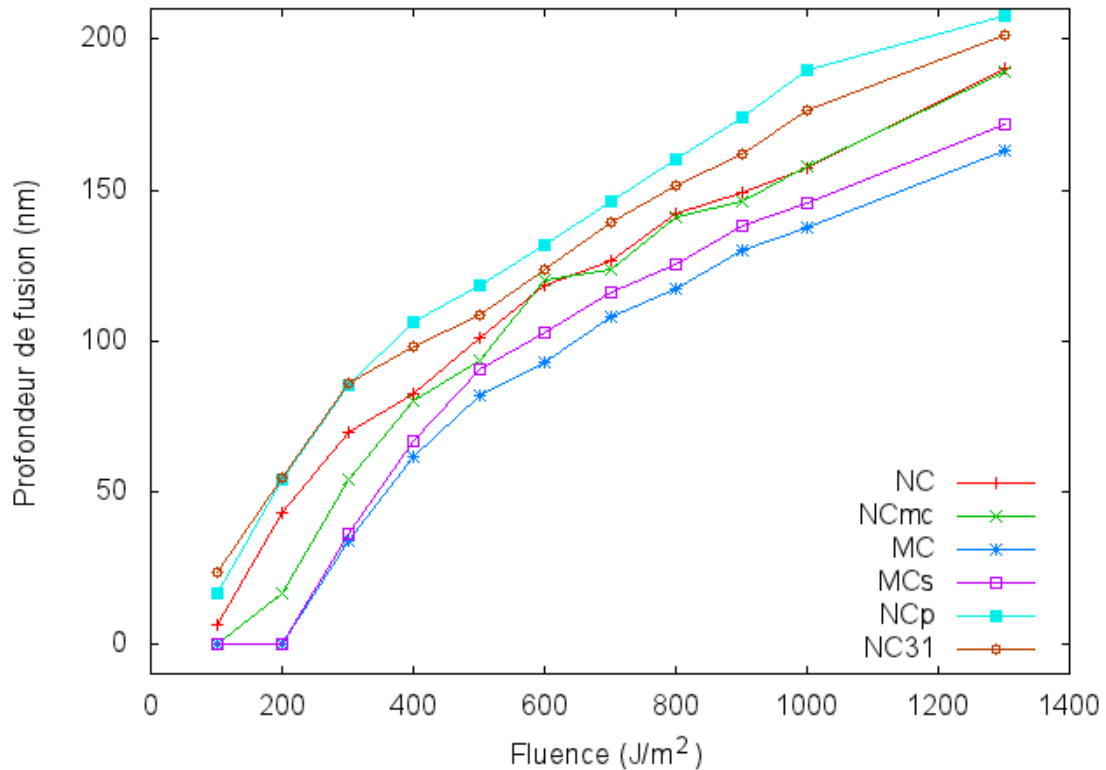


Figure 3.25 – Profondeur de fusion après 150 ps en fonction de la fluence pour chaque échantillon.

ce qui montre bien comment l'éjection de matière permet de limiter les dommages thermiques. La figure 3.25 permet aussi d'estimer le seuil de fusion pour chaque cible. Ainsi, F_{fusion} des cibles monocristallines semble être approximativement 200 J/m^2 . Pour les autres cibles, une extrapolation linéaire (qui sous-estime probablement la valeur réelle) nous indique 83 J/m^2 pour la cible NC, 156 J/m^2 pour la cible NCmc, 56 J/m^2 pour la cible NCp et 23 J/m^2 pour la cible NC31. Ces valeurs montrent un écart important au niveau de l'énergie nécessaire à la fusion d'une partie de la cible.

On remarque ensuite que les mêmes échantillons présentent systématiquement une profondeur de fusion, plus/moins importante pour chaque fluence (c.-à.-d. qu'il n'y pratiquement aucun croisement entre les courbes). En ordre croissant de profondeur de fusion on retrouve les échantillons MC, MCs, NCmc, NC, NCp et NC31 reproduisant l'ordre

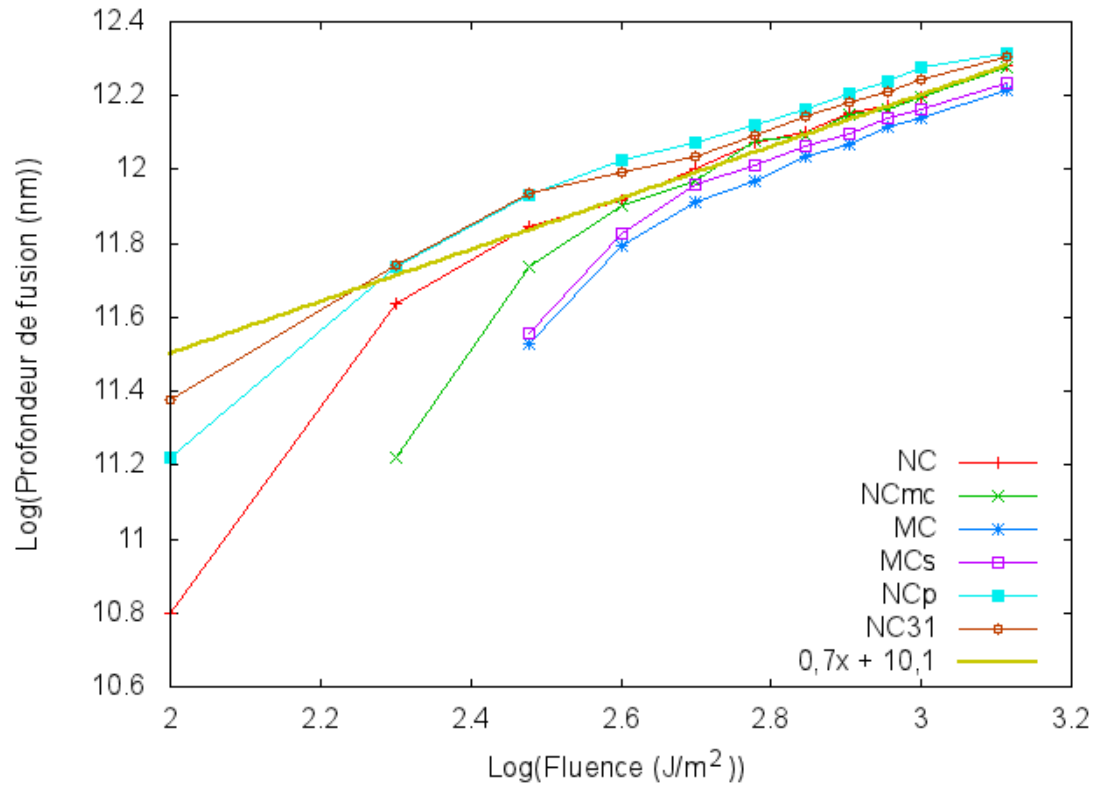


Figure 3.26 – Profondeur de fusion après 150 ps en fonction de la fluence pour différents échantillons en version log-log.

trouvé pour les seuils de fusion. De plus, on peut voir que certains échantillons possèdent un comportement similaire pour une partie du domaine de fluence considéré. À basse fluence, les données recueillies pour les paires de courbes MC et MCs ainsi que NCp et NC31 sont similaires pour par la suite se différencier, tandis que le comportement inverse se produit pour les courbes NC et NCmc. Les raisons de ce comportement seront expliquées à la sous-section 3.3.4.

3.3.3 Cinétique de fusion

On peut également se demander si les détails de la cinétique de la propagation du front de fusion varient d'un échantillon à l'autre. Les figures 3.27 et 3.28, qui présentent la progression du front de fusion pour chaque échantillon suite à l'absorption d'impul-

sions de fluences correspondant à 300 J/m^2 et 1000 J/m^2 (on pourrait dresser un portrait similaire pour les autres fluences), nous permettent de comprendre que la progression du front est qualitativement la même pour chaque échantillon. On remarque aussi que le front de fusion est situé beaucoup plus profondément que la longueur de pénétration optique, ce qui souligne l'importance de la diffusion électronique suite à l'absorption.

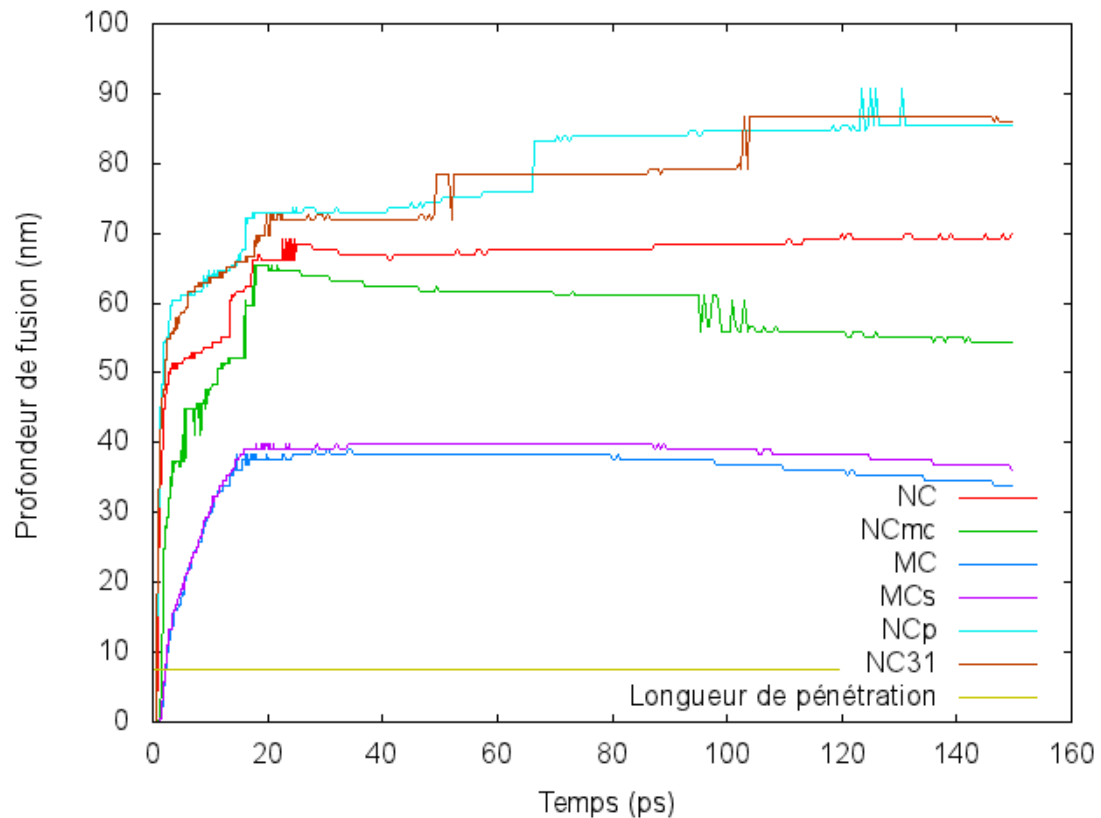


Figure 3.27 – Progression temporelle du front de fusion pour chaque échantillon et $F_{abs} = 300 \text{ J/m}^2$ et longueur de pénétration du laser (7,53 nm).

On remarque que le processus suit quatre étapes (celles-ci sont particulièrement visibles pour les échantillons monocristallins MC et MCs). La première, une progression très rapide, se complète en moins de 5 ps. Celle-ci correspond à la période d'atteinte de l'équilibre des températures électroniques et ioniques et à un apport important et rapide d'énergie aux ions. La vitesse de propagation durant cette période peut être comparée à celles obtenues par Siwick et coll. [114] et Kandyla et coll. [92]. Les au-

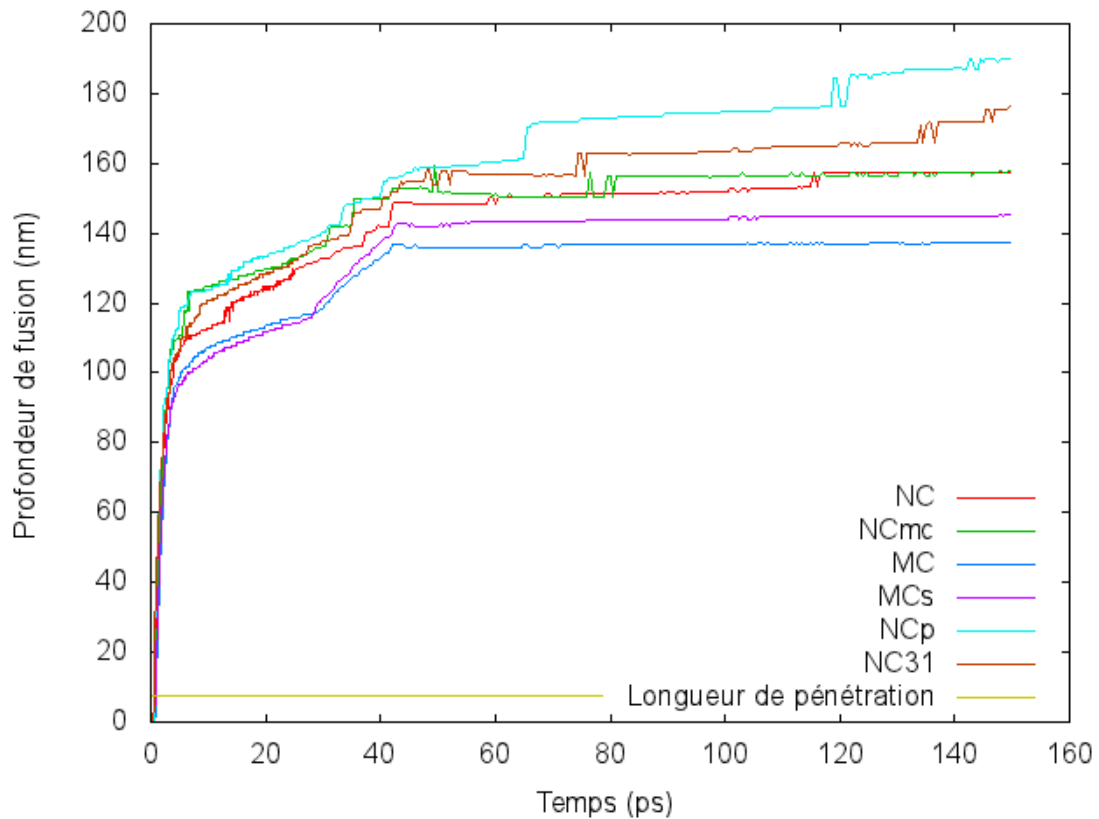


Figure 3.28 – Progression temporelle du front de fusion pour chaque échantillon et $F_{abs} = 1000 \text{ J/m}^2$ et longueur de pénétration du laser (7,53 nm).

teurs de la référence [114] arrivent à la conclusion qu'en utilisant une $F_{abs} = 140 \text{ J/m}^2$ ($F_{irradiée} = 700 \text{ J/m}^2$, avec un taux de réflexion $R = 80\%$ tiré de [92]) la fusion de leur film d'aluminium d'une épaisseur de 20 nm nécessite $3,5 \pm 0,5 \text{ ps}$. Leurs expériences se produisant dans des films minces, elles ne peuvent pas être comparées directement. Effectivement, la diffusion étant stoppée par le substrat à la face arrière, leur cible atteindra une température plus élevée pour une même fluence. Toutefois, il est possible d'obtenir une comparaison acceptable pour un rapport F/F_{fusion} comparable. Leurs expériences se situant à $F/F_{fusion} = 140/68 = 2,06$ et notre seuil se trouvant à 200 J/m^2 , la comparaison devrait être la plus significative à 400 J/m^2 . Nos résultats pour cette fluence, qui sont présentés à la figure 3.29, semblent sous-estimer le temps nécessaire à la fusion puisque la courbe MC atteint 20 nm en 2 ps soit 1,6 ps après que le laser ait atteint sa puissance

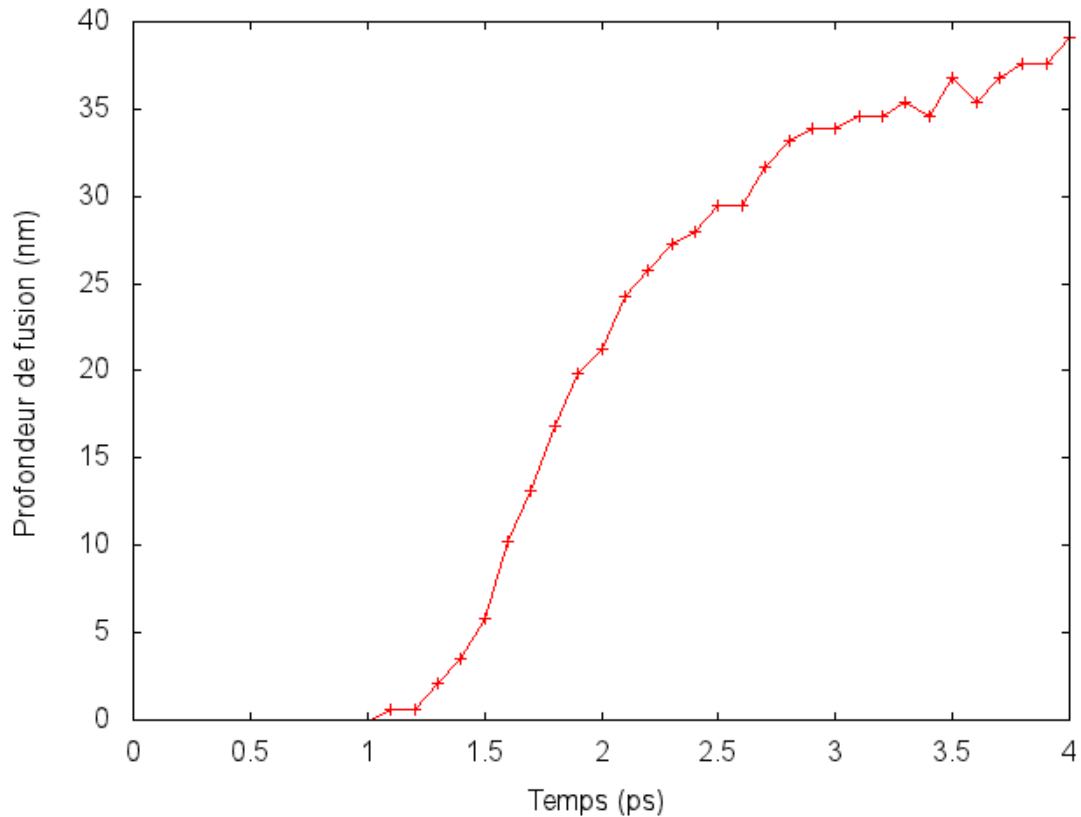


Figure 3.29 – Détail de la progression temporelle du front de fusion pour la cible MC et $F_{abs} = 400 \text{ J/m}^2$. Le laser atteint sa puissance maximale à $t = 0,4 \text{ ps}$.

maximale. Les auteurs ne présentant pas le coefficient de réflexion associé avec leurs paramètres expérimentaux, un écart de quelques pourcents de cette variable avec la valeur que nous avons considéré pour interpréter leur résultat pourrait amplement suffire à expliquer cette différence. Par exemple, Anisimov et coll. [93] proposent plutôt $R = 91\%$ et Christensen et coll. [78] $R = 87\%$ ce qui pourrait impliquer que la fluence absorbée est aussi basse que 63 J/m^2 . De leur côté, les auteurs de [92], employant des échantillons épais et des fluences absorbées se situant entre $1300\text{-}2140 \text{ J/m}^2$, montrent que la fusion se produit en $1,5\text{-}2 \text{ ps}$. Sur la figure 3.30 on peut voir que nos résultats à $F_{abs} = 1300 \text{ J/m}^2$ s'accordent bien avec ces résultats expérimentaux : la fusion débute $0,3 \text{ ps}$ après l'impulsion (centrée en $t = 0,4 \text{ ps}$) et est presque entièrement complétée 3 picosecondes plus tard, venant réaffirmer la validité de notre modèle.

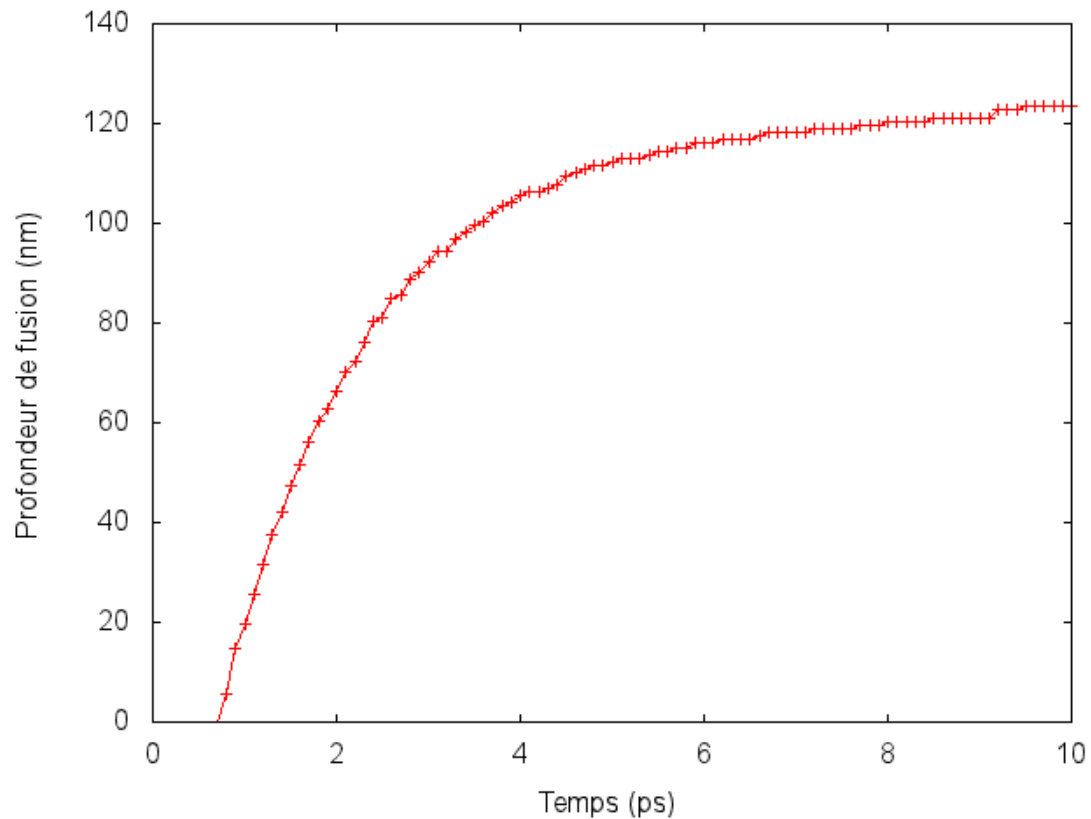


Figure 3.30 – Détail de la progression temporelle du front de fusion pour la cible MC et $F_{abs} = 1300 \text{ J/m}^2$. Le laser atteint sa puissance maximale à $t = 0,4 \text{ ps}$.

En second lieu, le front continue de progresser, mais à un rythme beaucoup plus lent, pendant 10-20 ps. Cette durée correspond essentiellement au temps nécessaire pour que l'onde de pression, qui inhibe la propagation du front, s'éloigne de la face avant de la cible. On obtient une bonne approximation du temps nécessaire par la formule :

$$\Delta t \sim \Delta d / s_{liq} \sim (100 \text{ nm}) / (4200 \text{ m/s}) = 23,8 \text{ ps} \quad (3.9)$$

où s_{liq} est la vitesse du son dans le liquide, Δd est l'épaisseur de la couche liquide et Δt est le temps que dure cette étape, en très bon accord avec nos résultats.

Troisièmement, le front accélère brusquement et continue d'avancer pendant une autre période de 10-20 ps. Cette période correspond au passage de l'onde de tension qui tend à accélérer la fusion. Finalement, le front ralentit et s'immobilise presque. Néan-

moins, on peut observer une légère progression à haute fluence et une légère régression à basse fluence (la fluence choisie étant intermédiaire, la figure 3.27 présente une progression du front dans les échantillons NCp et NC31, une stagnation pour NC et une régression pour les autres cibles).

Les sauts rapides présents dans les courbes NC, NCmc, NCp et NC31 sur les figures 3.27 et 3.28 sont attribuables à la nature inhomogène des cibles nanocristallines, ce qui implique que la fusion progresse de grain en grain plutôt que selon un front lisse comme dans les cibles MC et MCs (ce fait est aussi corroboré par une inspection visuelle). Notre critère pour déceler la profondeur de fusion étant simplement de trouver la tranche la plus profonde pour laquelle le CSP est supérieur à 20 \AA^2 , de tels sauts sont donc compréhensibles. Ensuite, une observation courbe par courbe nous apprend que c'est majoritairement au cours de la première étape de la fusion que se forme l'écart entre les profondeurs de fusion totales observées à la figure 3.25. On peut néanmoins voir deux exceptions à ceci : en comparant les échantillons nanocristallins similaires NC et NCmc on voit que la cible NCmc, dans laquelle la diffusion est plus rapide, montre une fusion plus importante après cette étape. La fusion se met par la suite à ralentir et on obtient, au final, une profondeur de fusion très proche de celle de la cible NC, comme on a pu le voir à la figure 3.26. Par opposition, on peut voir que les deux étapes initiales pour les cibles MC et MCs sont essentiellement identiques, mais que l'étape trois se prolonge pendant quelques picosecondes de plus dans l'échantillon MCs pour finalement obtenir un écart significatif entre les deux courbes à long terme. Ces deux derniers points témoignent de l'importance de modéliser correctement les propriétés électroniques du matériau irradié.

Enfin, on peut s'attarder à ce qui se produit au front de fusion, plus particulièrement à la température au front de fusion en fonction du temps. Les figures 3.31 et 3.32 montrent l'évolution de la température au front de fusion dans le cadre des mêmes simulations que celles présentées aux figures 3.27 et 3.28.

À l'instar de ce qu'on a vu pour la profondeur de fusion, les figures 3.31 et 3.32 présentent une évolution en quatre étapes, celles-ci possédant essentiellement les mêmes justifications. On voit d'abord une courte période de fusion à très haute température cor-

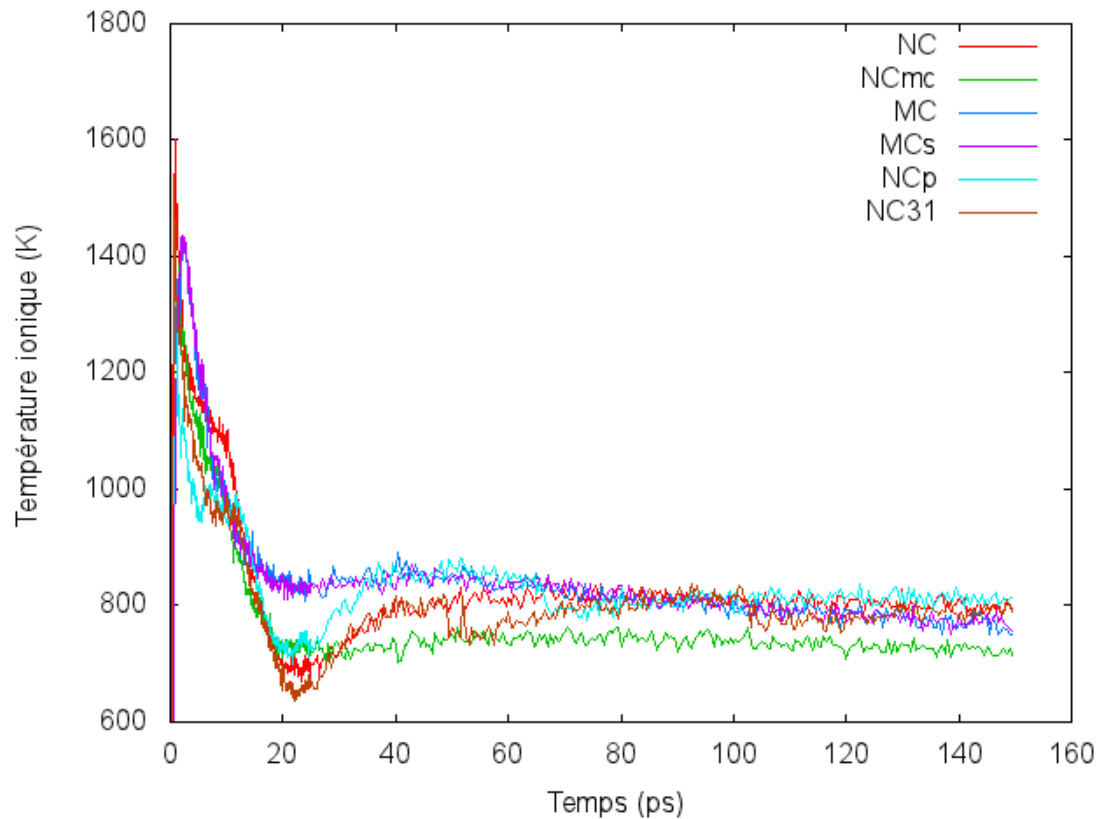


Figure 3.31 – Température ionique au front de fusion en fonction du temps pour chaque échantillon et $F_{abs} = 300 \text{ J/m}^2$.

respondant à un régime de fusion fortement hors équilibre dans lequel la dynamique est dictée par la vitesse à laquelle les vibrations atomiques parviennent à désorganiser le solide plutôt que par l’apport de chaleur au front de fusion. Cette période est suivie d’un court plateau, correspondant à la fusion sous pression, puis d’une autre rapide décroissance de la température reflétant le fait que la fusion s’effectue alors sous tension. Finalement, suite à une légère remontée la température devient à peu près stable à long terme (la légère décroissance finale est le fait du retour de l’onde de tension).

Par ailleurs, on peut relever que le plateau initial se situe à une température différente pour chaque échantillon avec les courbes MC et MCs se situant au plus haut, suivies de NC, NCmc, NC31 et NCp, dans l’ordre. Les quasi-plateaux finaux possèdent aussi des températures distinctes, les courbes NCmc et NC31 se situant généralement au plus

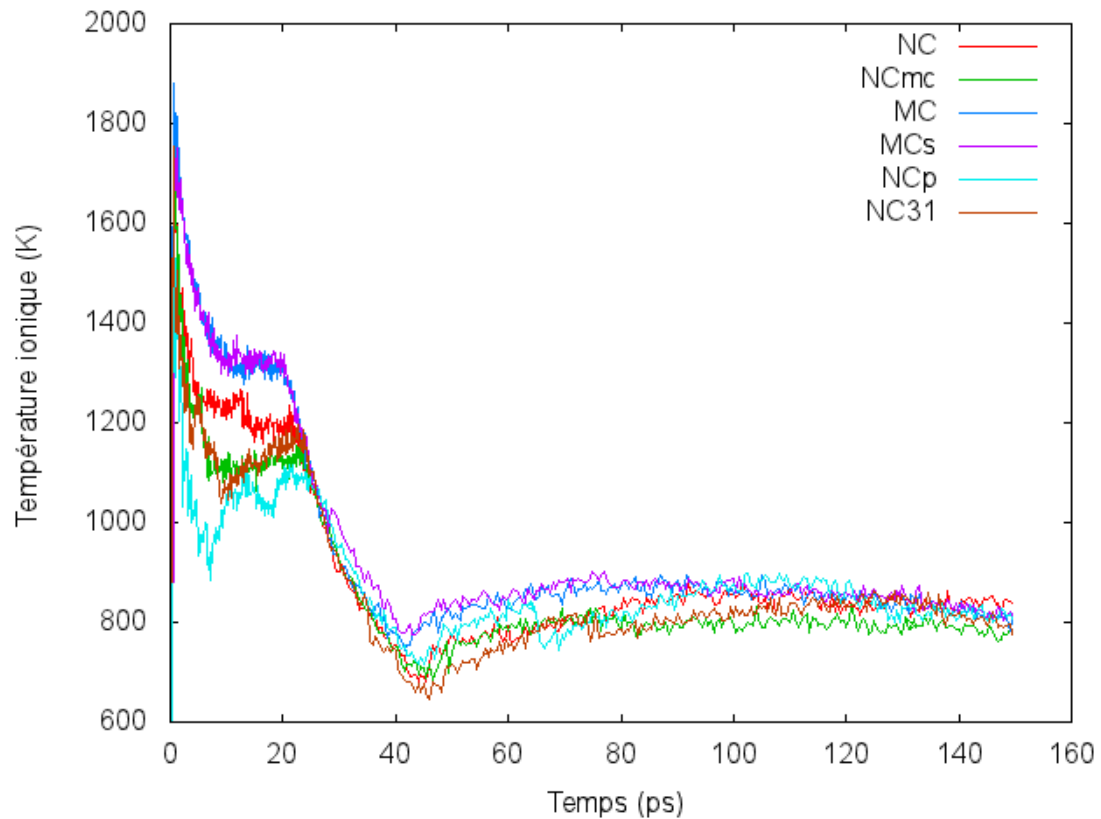


Figure 3.32 – Température ionique au front de fusion en fonction du temps pour chaque échantillon et $F_{abs} = 1000 \text{ J/m}^2$.

bas, NC légèrement plus élevée, MC et MCs encore plus élevée et NCp évoluant de façon assez erratique. Ce dernier point est attribuable aux fluctuations importantes dans la densité (et donc la diffusivité thermique) d'une tranche à l'autre de cette cible.

Il est difficile de déterminer de manière plus quantitative quelle devrait être la température associée à chacun de ces plateaux. En première approximation, on pourrait s'attendre à ce que ceux-ci se situent à la température de fusion du potentiel employé sachant que la fusion s'effectue alors dans un régime où elle est totalement tributaire des échanges de chaleur à l'interface et que la pression ne joue plus un rôle significatif à ce niveau. Des simulations de coexistence solide-liquide nous ont permis de déterminer que cette température est de $T_f = 866 \pm 1 \text{ K}$, un écart acceptable avec la valeur expérimentale de 933 K. Toutefois, les études portant sur la fusion des métaux nanocristallins

effectuées par Xiao et coll. [115] et Lin et coll. [43] montrent que ceux-ci possèdent une température de fusion T_{fn} différente de celle du solide monocristallin, le coût énergétique associé aux joints de grains leur permettant de fondre à plus basse température. La transition fait donc passer la cible de l'état solide nanocristallin à celui de liquide en surfusion. Xiao et coll. proposent une dépendance de la température de fusion de la forme :

$$T_{fn} = T_f(1 - (\beta/d)) \quad (3.10)$$

où β est un paramètre propre au matériau. Les températures de fusion obtenues pour les cibles, toujours par des simulations de coexistence solide-liquide, sont de 818 ± 1 K pour les cibles NC/NCmc, $811 \text{ K} \pm 1$ pour NCp, et 772 ± 1 K pour NC31. Les données de NC, MC et NC31 permettent d'obtenir un très bon accord avec l'équation 3.10 pour $\beta = 0,33 \pm 0,01$ nm. Au-delà de ces différences, la nature dynamique du phénomène influence aussi les températures observées en 3.31 et 3.32. L'effet prépondérant de cet ordre est la surfusion importante que peut subir le liquide avant de se resolidifier. Si on compare les courbes NC et NCmc de la figure 3.31 par exemple, on remarque une importante différence entre les températures finales. Or, la profondeur de fusion en NC est à peu près stagnante alors que celle de NCmc est en net recul, comme on peut le voir à la figure 3.28. La température en NC est donc bel et bien d'environ 815 K alors que la température en NCmc est plutôt de 745 K. Le refroidissement étant rapide et la libération de chaleur latente ralentissant la resolidification, la cible atteint donc un niveau de surfusion $((T_m - T)/T_m)$ impressionnant de 14%.

3.3.4 Comparaison des cibles

S'attardant à nos résultats on peut remarquer que certains échantillons présentent des résultats similaires entre eux. Principalement, on remarque des différences importantes entre les cibles monocristallines et les autres cibles. Parmi les cibles nanocristallines, les similarités sont particulièrement importantes entre les échantillons NC et NCmc.

Tel que soulevé plus tôt, les différences entre les cibles sont de deux ordres : structurel et électronique. Cette réalité est d'ailleurs évidente lorsqu'on analyse l'équation

dictant la propagation du front de fusion [116] :

$$\rho Lv = K_{sol} \nabla T_{sol} - K_{liq} \nabla T_{liq} \quad (3.11)$$

où ρ représente la densité du *solide*, L l'enthalpie de fusion, v la vitesse de propagation du front de fusion, K_{sol}/K_{liq} le paramètre de diffusion du solide/liquide et T_{sol}/T_{liq} la température ionique du solide/liquide. Au niveau structurel, les principales propriétés à considérer sont donc la densité du solide et l'enthalpie de fusion. Ces valeurs pour chaque cible sont rapportées dans le tableau 3.IV.

Cible(s)	ρ (kg/m ³)	L (eV/at.)	ρL (10 ⁸ J/m ³)	ΔE (eV/at.)	$\rho \Delta E$ (10 ⁸ J/m ³)
Expérimental	2698	0,108	10,42	N/D	N/D
NC et NCmc	2619	0,0579	5,42	0,2198	20,6
MC et MCs	2660	0,0935	8,89	0,2624	24,9
NCp	2468/2598*	0,0474	4,28	0,2072	18,7
NC31	2595	0,0232	2,16	0,1891	17,6

Tableau 3.IV – Densité moyenne [89], enthalpie de fusion [91] des cibles, $\Delta E = E(T_{fn}) - E(300 \text{ K})$ et les valeurs expérimentales correspondantes. *Le passage de l'onde de compression amène un compactage irréversible sur une épaisseur de l'ordre de 200 nm et c'est dans ce milieu plus dense que se propage réellement le front de fusion pour les temps supérieurs à $t \sim 10$ ps.

Il existe donc une corrélation inverse entre la profondeur de fusion du solide et la quantité d'énergie nécessaire pour faire fondre une unité de volume du solide. L'énergie de cohésion du métal monocristallin par unité de volume étant passablement supérieure, il est normal qu'une partie plus restreinte de la cible succombe à la fusion. De même, les cibles NC et NCmc étant plus denses que NCp et plus ordonnées que NC31, leur énergie de cohésion est plus importante et le front de fusion progresse donc moins loin et moins rapidement dans celles-ci.

Par contre, on voit que les écarts observés pour ρL sont beaucoup plus importants que ce qu'on trouve au niveau de la profondeur de fusion. Ceci est particulièrement évident si on regarde les résultats pour NC31. La chaleur de fusion par unité de volume est presque deux fois inférieure à l'autre cible possédant une valeur basse (NCp) et plus de 4 fois inférieure à ce qu'on obtient pour MC/MCs. Ceci provient du fait que les cibles

nanocristallines subissent la fusion de manière continue, les zones désordonnées appartenant aux joints de grains prenant de l'expansion avec l'augmentation de la température. Ainsi, lorsque la cible NC31 atteint la température de fusion, c'est-à-dire la température à laquelle le solide se dissout complètement, celle-ci est déjà hautement désordonnée. L'augmentation de l'entropie au moment de la transition est donc beaucoup moindre que dans les cibles monocristallines.

Une valeur plus significative est donc $\Delta E = E(T_{fn}) - E(300 \text{ K})$ la différence entre l'énergie du matériau à 300 K et l'énergie à la température de fusion. Le rapport entre ces valeurs semble effectivement montrer un meilleur accord avec les profondeurs de fusion obtenues. Le produit $\rho\Delta E$ permet donc directement de mesurer l'énergie nécessaire pour faire passer la cible de son état initial à l'état final qui nous intéresse (le liquide).

Toutefois, les différentes valeurs de $\rho\Delta E$ ne permettent pas totalement d'expliquer la dynamique de fusion dans chacun des échantillons. Par exemple, pour comprendre les disparités significatives entre la profondeur de fusion des cibles NCp (poreuse, $d = 6,2 \text{ nm}$) et NC31 (dense, $d = 3,1 \text{ nm}$) dont les énergies de cohésion par unité de volume sont similaires, il faut considérer l'effet de la densité sous un autre angle. Comme la fusion dépend essentiellement de *l'énergie par atome* absorbée dans la cible et que notre paramètre principal est la fluence qui est en fait *l'énergie par unité de surface*, une faible densité amènera une progression plus rapide de la profondeur de fusion. En effet, le matériau étant isotrope, une cible recevra plus d'énergie par atome selon un rapport $(\rho_0/\rho)^{2/3}$ en comparaison avec une cible parfaitement dense ayant la même aire d'irradiation. Cette différence est d'ailleurs suffisante pour amener une profondeur de fusion plus importante dans la cible NCp malgré que cette dernière nécessite une quantité d'enthalpie de fusion par unité de volume plus élevée que la cible NC31.

Dans le même ordre d'idées, on remarque que la profondeur de fusion est différente dans les échantillons MC et MCs dont les forces de cohésion sont strictement identiques. De la même façon, la structure atomique ne permettrait pas non plus de trouver la cause de la différence de cinétique entre les échantillons NC et NCmc. Pour expliquer ces détails, il est nécessaire de se tourner du côté des propriétés électroniques des matériaux. Selon le formalisme TTM-MD, quatre paramètres doivent être définis pour spécifier les

propriétés électroniques du matériau : la chaleur spécifique électronique, le coefficient d'absorption, le coefficient de diffusion thermique et le couplage électron-phonon. Les deux premiers paramètres restent inchangés d'une cible à l'autre dans notre cas (mis à part de légers effets provenant des différences de densité). Par contre, dans d'autres circonstances (fluence plus basse, matériau possédant un libre-parcours moyen électronique plus long, voir Annexe I) il est tout à fait imaginable que le désordre associé aux joints de grains freine la propagation des électrons balistiques et diminue de ce fait la longueur de pénétration effective du laser. Ceci étant dit, la différence entre les échantillons se situe donc majoritairement au niveau de la conduction de chaleur électronique et du couplage électron-phonon. Or, ces propriétés possèdent des valeurs fort différentes selon la structure cristalline de la cible. De plus, celles-ci sont toutes deux des fonctions du temps de relaxation électronique, la diffusion étant proportionnelle à celui-ci alors que le couplage électron-phonon est une fonction de son inverse. Donc, une diminution du temps de relaxation aura à la fois pour effet de freiner la diffusion de chaleur et d'accélérer la relaxation électronique, ce qui ralentit encore un peu plus l'évacuation de l'excès d'énergie.

Le temps de relaxation étant fortement corrélé au niveau d'ordre du système d'ions, il n'est pas surprenant que le solide monocristallin présente la meilleure conductivité, suivi par le solide nanocristallin puis par le liquide (notre échantillon nanocristallin ayant $d = 3,1$ nm étant pratiquement amorphe, ses propriétés sont très similaires à celles du liquide). En outre, la propagation du front de fusion étant un processus d'interface, notre analyse passe essentiellement par une comparaison des propriétés de part et d'autre du front.

On se penche d'abord sur le cas des échantillons NC et NCmc : puisqu'on impose à l'échantillon NCmc des propriétés électroniques typiques du solide monocristallin, la diffusion dans celui-ci est donc plus rapide qu'en NC ($K_e = 227$ J/mKs en NCmc contre 56 J/mKs en NC à température et pression normales) alors que son couplage électron-phonon est donné inférieur à ce dernier ($G = 2,5 \times 10^{17}$ J/Km³ en NCmc contre $10,1 \times 10^{17}$ J/Km³ en NC à t.p.n.). Ainsi, on peut prédire que la diffusion de chaleur sera beaucoup plus importante dans l'échantillon NCmc et c'est en effet ce qui se produit. On

peut d'abord se servir de ce point pour expliquer l'écart entre la profondeur de fusion à basse fluence (figure 3.25) pour ces deux échantillons. La chaleur parvenant à diffuser plus rapidement avant la fusion, seule une faible épaisseur atteint la température requise pour faire fondre la cible NCmc, alors que l'énergie électronique est emprisonnée près de la surface en NC et est transmise beaucoup plus rapidement aux ions, ce qui précipite la fusion et ralentit encore plus la diffusion électronique. Inversement, à plus haute fluence, la plus grande diffusivité thermique du matériau permet à des couches plus profondes d'atteindre la température de fusion plus rapidement. Malgré tout, après quelques dizaines de picosecondes, les deux fronts se situent essentiellement au même endroit.

Dans le même ordre d'idée, les échantillons MC et MCs se distinguent uniquement par le fait qu'on impose à MCs des propriétés correspondant au solide même dans la partie liquide de la cible (la partie liquide de MCs a donc une bien meilleure conductivité). Ainsi, lors des premiers moments de l'ablation la réponse des deux cibles est strictement la même (la cible étant encore totalement cristalline), ce qui s'observe clairement sur la figures 3.27. De même manière, à basse fluence, alors que l'essentiel de la dynamique est dicté par les propriétés de la cible solide les résultats obtenus en MC et MCs sont très similaires. Par contre, à plus haute fluence, la plus grande résistivité thermique de MC est mise en lumière par la profondeur de fusion significativement inférieure rapportée à la figure 3.25. Ces deux dernières observations nous poussent donc à conclure qu'au niveau de la profondeur de fusion, les propriétés électroniques du liquide sont beaucoup plus importantes que celles du solide.

3.3.5 Croissance cristalline et resolidification

Tel que brièvement noté à la fin de la précédente section (sous-section 3.2.5), les solides polycristallins et en particulier les solides nanocristallins ont tendance à modifier leur structure pour abaisser leur énergie lorsque leur température s'approche suffisamment de la température de fusion. Trois mécanismes interreliés participent à ce changement de structure. En ordre croissant d'énergie nécessaire à leur action ils sont : tout d'abord, la restauration, qui consiste en la relaxation des contraintes internes par l'annihilation des dislocations présentes dans le matériau. Cette étape est de moindre

importance dans notre cas étant donné la taille très faible des grains. Ensuite se produit la recristallisation qui consiste en un réarrangement des grains pour abaisser l'énergie de déformation du matériau. Ce mécanisme est aussi de moindre importance, le peu de contraintes accumulées lors de la création des échantillons rendant ceux-ci relativement stables. Finalement, le mécanisme de croissance cristalline consiste en la migration des joints de grains pour tenter de réduire leur surface totale, ce qui se traduit par une augmentation de la taille moyenne des cristallites. Bien que nos simulations procèdent sur des échelles de temps réduites, ce mécanisme est néanmoins observable près de l'interface solide-liquide. La figure 3.33 montre le profil de centrosymétrie (CSP) de la cible NC pour une fluence de 200 J/m^2 après 150 ps. On peut y voir qu'une section (autour de $z = 50 \text{ nm}$) d'environ 12 nm située juste avant la transition solide-liquide présente un CSP particulièrement bas. Celle-ci correspond à la section ayant subi la croissance cristalline. Une légère réorganisation s'opère aussi jusqu'à une profondeur d'environ 100 nm, tel qu'on peut le voir par la présence d'oscillations plus lentes et plus prononcées dans le CSP, correspondant à la disparition des plus petites cristallites, mais ne modifie pas la structure finale de façon très importante. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres cibles. Aussi, la situation est analogue à plus haute fluence dans la mesure où la progression de la phase liquide est lente ou totalement arrêtée.

Ces conclusions peuvent être appuyées par des études expérimentales. Hosseini et coll. [117] ont tenté d'accorder leurs résultats à une relation de la forme :

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = kt \quad (3.12)$$

où D est la taille finale des cristallites, D_0 la taille initiale et t est le temps écoulé, alors que k et n sont des paramètres ajustables, et ont trouvé $k = 2,66 \times 10^{11} \text{ nm}^{1/n} \text{ s}^{-1}$ et $n = 0,11$ pour $T/T_f = 0,77$ dans un échantillon de l'alliage Al6061. Ceci signifie que, selon notre potentiel, le passage de la cible d'une taille des cristallites moyenne de 6,2 nm à 10 nm à 671 K nécessiterait 4,6 ms, un temps significativement plus long que le temps nécessaire pour dissiper la majorité de la chaleur absorbée par la cible. On doit donc comprendre que seules les sections ayant une température très proche de la température

de fusion se recristalliseront. La présence d'impuretés dans la cible pouvant ralentir significativement la croissance des cristallites, nous nous sommes aussi référé aux travaux de Zhou et coll. [118] qui ont utilisé des cibles d'aluminium pur à 99,9%. Malgré que ceux-ci n'explicitent pas les valeurs de k obtenues, ils rapportent des échelles de temps associées à la croissance du même ordre.

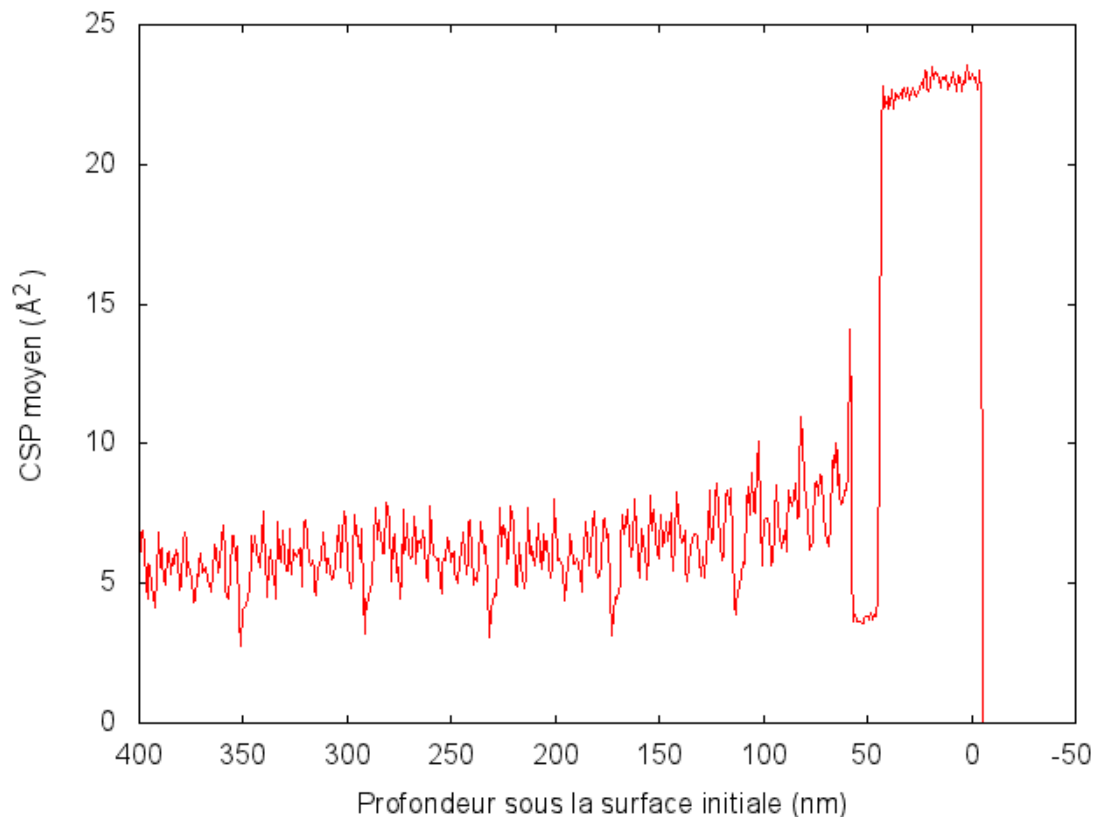


Figure 3.33 – Profil du paramètre de centrosymétrie (CSP) indiquant le niveau de désordre de la cible NC ($F = 200 \text{ J/m}^2$) pour $t = 150 \text{ ps}$.

Ainsi, comme le mécanisme de croissance cristalline est en général très lent à se produire par rapport à la nature transitoire de l'ablation laser, son effet est relativement peu important par rapport à la resolidification. Effectivement, comme l'épaisseur de la couche liquide n'ayant pas été expulsée peut aller au-delà d'une centaine de nanomètres, c'est plutôt celle-ci qui déterminera la microstructure de la surface. Malheureusement, comme ce phénomène se produit sur des échelles de temps bien supérieures à nos simu-

lations et qu'il dépend de la géométrie du cratère d'ablation, il nous est impossible de déterminer cette microstructure. Il est néanmoins probable que la diffusion relativement rapide de la chaleur additionnée à la courbure de la surface fasse en sorte que la taille finale des cristallites demeure réduite, ce qui est souhaitable.

3.3.6 Conclusion

En conclusion, nos résultats montrent que la principale variable venant départager la dynamique de fusion des échantillons monocristallins et nanocristallins est la quantité de chaleur latente par unité de volume nécessaire à la fusion. L'enthalpie de fusion variant de plus de 37% entre les cibles monocristallines et les cibles présentant le plus haut niveau de désordre (NCp et NC31), des écarts importants entre les seuils de fusion (89%) et entre les profondeurs de fusion (jusqu'à 38%) compilées pour chaque type de cibles sont tout à fait dans l'ordre des choses.

En comparaison, les propriétés électroniques de la cible possèdent un effet mesurable mais relativement mineur. On peut s'en rendre compte, par exemple, en comparant les échantillons MC et MCs : on trouve alors un écart inférieur à 11% entre les profondeurs de fusion enregistrées. Finalement, on remarque que les propriétés électroniques de la cible dans sa phase solide sont importantes lors d'irradiation à basse fluence, tel qu'on peut le voir en analysant les courbes NC et NCmc de la figure 3.25, alors que ce sont les propriétés de la cible sous sa forme liquide qui dominent à haute fluence, tel qu'en témoignent les courbes MC et MCs sur cette même figure. Le passage d'un régime à l'autre se produit autour de 400 J/m^2 . Finalement, on a pu voir que la croissance cristalline des cibles nanocristallines procède sur une épaisseur de quelques nanomètres, mais que le phénomène risque d'être négligeable face à la resolidification de la couche liquide.

CHAPITRE 4

CONCLUSION

En conclusion, nous avons simulé l'ablation laser de cibles d'aluminium nanocristallines et monocristallines à l'aide d'un algorithme hybride DM-TTM dans le but de comparer l'ablation dans chaque type de cibles. De plus, nous avons considéré l'impact de deux paramètres faisant varier significativement les propriétés des matériaux nanocristallins, c'est-à-dire la porosité et la taille des cristallites, en étudiant l'ablation sur des cibles totalement denses et des cibles possédant une porosité de 7% de même que des cibles possédant deux tailles moyennes de cristallites différentes (3,1 nm et 6,2 nm). Nous avons par ailleurs tenté de déterminer comment différents modèles utilisés pour représenter les propriétés électroniques de ce matériau influençaient ces résultats.

En premier lieu, nous avons pu observer (figure 3.2) que, si la quantité de matière éjectée lors de l'ablation était relativement similaire pour chaque cible, le seuil d'ablation est significativement plus faible pour les cibles nanocristallines, se situant autour de 400 J/m^2 pour les cibles nanocristallines denses plutôt qu'à environ 600 J/m^2 pour les cibles monocristallines. Par la suite, nous avons observé comment la relaxation vers les ions de l'énergie absorbée par les électrons de conduction pouvait se comparer d'un type d'échantillon à l'autre (figure 3.6). Nous avons alors vu que, si la relaxation était plus rapide pour les cibles monocristallines, c'était essentiellement dû à la diffusivité plus importante de ces matériaux qui fait en sorte que la relaxation s'effectue sur un volume plus important. Ce point a aussi été confirmé en observant le profil de température peu de temps après l'atteinte de l'équilibre entre électrons et ions (figure 3.7). Dès ce moment, une différence marquée entre les profils est observable, les cibles monocristallines montrant une augmentation de la température à une profondeur sous la surface beaucoup plus importante.

Aussi, nous avons considéré les phénomènes mécaniques liés à l'ablation tels que la production d'une onde mécanique lors de l'absorption de l'impulsion laser. Nous avons alors montré que le couplage électron-phonon plus important des cibles nanocristallines

provoque une augmentation plus rapide de la température qui se traduit par l'apparition d'une onde de plus grande amplitude (figure 3.11) et associée à des taux de déformation plus élevés (figure 3.19). La tension plus importante qui s'ensuit rend les cibles nanocristallines plus susceptibles de subir un phénomène associé à la rupture comme la cavitation de la section liquide de la cible (ce qui mène à l'ablation) ou la spallation de la face arrière (ceci est rapporté aux tableaux 3.II et 3.III). Par ailleurs, nous avons montré que la vitesse de propagation de l'onde mécanique est plus faible dans le solide nanocristallin (figure 3.14), ce qui est surtout imputable au module de cisaillement réduit de ce matériau (figure 3.17). Dans le même ordre d'idée, nous avons vu que les contraintes résiduelles associées à l'expansion thermique du solide sont absentes dans les cibles nanocristallines (figure 3.23) dû à la croissance cristalline dans celles-ci à haute température (observable sur la figure 3.24).

Pour ce qui est de l'étendue de la zone affectée par la chaleur, il est apparu que celle-ci est passablement plus importante dans les cibles nanocristallines tel qu'on peut le constater en comparant la profondeur de fusion pour chaque type de cibles (figure 3.25). Il a aussi été déterminé que le principal facteur influençant cet état de fait est la plus faible énergie de cohésion des cibles nanocristallines (tableau 3.IV). Par opposition, les propriétés électroniques du solide dans celles-ci ont un impact mineur sur la fusion, particulièrement à haute fluence (400 J/m^2 et plus). Toutefois, il ressort de cette étude qu'il est essentiel d'utiliser un modèle attribuant des propriétés différentes à la phase liquide pour représenter convenablement la profondeur de fusion.

Nous avons donc rempli notre premier objectif qui était de déterminer s'il existe des différences significatives entre l'ablation des métaux monocristallins et nanocristallins et nous sommes maintenant en mesure de répondre par l'affirmative. Ces différences sont présentées au tableau 4.I. Sur le tableau est aussi indiqué si chacune des différences a une cause structurelle ou électronique, ce qui constituait notre deuxième objectif. Celles-ci sont importantes à prendre en considération puisqu'elles risquent de modifier la réponse à l'usinage laser ou lors de l'étude de l'interaction électron-phonon par laser. En outre, ces disparités étant attribuables à la fois aux propriétés structurelles et aux propriétés électroniques du solide nanocristallin, une description adéquate de ce phénomène néces-

site donc de représenter ces deux facettes.

Différences	Origines	Type
Seuil d'ablation plus bas	Onde mécanique plus importante	élec.
Retour à l'équilibre électron-ion plus long	Plus faible diffusion	élec.
Onde mécanique de plus grande amplitude	Couplage électron-phonon plus fort	élec.
Taux de déformation plus élevé	Couplage électron-phonon plus fort	élec.
Résistance à la fracture plus faible	Joints de grains favorisent la fracture	stru.
Propagation de l'onde mécanique plus lente	Module de cisaillement plus faible	stru.
Absence de contrainte résiduelle	Réorganisation/croissance cristalline	stru.
Profondeur de fusion plus importante	Énergie de cohésion plus faible	stru.

Tableau 4.I – Liste des différences observées entre l'ablation de cibles monocristallines (MC) et nanocristallines (NC) et leur origine (élec. dénote une origine d'ordre électronique alors que stru. dénotes une origine d'ordre structurel).

Pour ce qui est de notre troisième objectif, la comparaison des cibles possédant des tailles de cristallites différentes, nous avons montré que les propriétés du solide nanocristallin étaient accentuées par une réduction de la taille des cristallites. Ceci est conforme à ce qui était attendu, étant donné que cette réduction de la taille des grains s'accompagne d'une diminution de la conductivité thermique de même que d'une diminution de l'énergie de cohésion des cibles et que celles-ci sont les principales raisons pour lesquelles l'ablation agit différemment dans les cibles nanocristallines. Par contre, les cibles présentant des cristallites plus petites ont fait montre d'une résistance accrue à la spallation imputable à une moins grande concentration des déformations plastiques. Ces conclusions sont présentées au tableau 4.II.

Différences	Origines
Retour à l'équilibre électron-ion plus long	Plus faible diffusion
Onde mécanique de plus grande amplitude	Couplage électron-phonon plus fort
Taux de déformation plus élevé	Couplage électron-phonon plus fort
Résistance à la fracture plus élevée	Moins de concentration de la déformation
Propagation de l'onde mécanique plus lente	Module de cisaillement plus faible
Profondeur de fusion plus importante	Énergie de cohésion plus faible

Tableau 4.II – Liste des différences observées entre l'ablation de cibles nanocristallines avec $d = 6,2$ nm (NC) et nanocristallines avec $d = 3,1$ nm (NC31) et leur origine.

Les simulations mettant en scène des cibles poreuses ont, de leur côté, permis de

constater que celles-ci possèdent la particularité intéressante d'arriver à dissiper l'onde mécanique produite par l'ablation sur une épaisseur de seulement quelques centaines de nanomètres. Ceci amène le compactage irréversible de la cible près de la surface. Par ailleurs, on remarque que l'inhomogénéité de la densité dans ces cibles amène une réduction notable de la conductivité électronique en plus d'une augmentation de l'énergie absorbée par atome. Ainsi, la cible poreuse NCp ($d = 6,2$ nm) présente des résultats généralement plus similaires à ceux de la cible NC31 ($d = 3,1$ nm) qu'à ceux de la cible NC ($d = 6,2$ nm) notamment au niveau des pressions maximales enregistrées et de la profondeur de fusion. Ces résultats sont présentés au tableau 4.III.

Différences	Origines
Seuil d'ablation plus élevé	Onde mécanique moins importante
Retour à l'équilibre électron-ion plus long	Plus faible diffusion
Onde mécanique de plus faible amplitude	Absorption de l'onde mécanique
Absorption de l'onde mécanique	Compactage du matériau poreux
Taux de déformation plus élevé	Dissipation du pied de l'onde
Résistance à la fracture plus faible	Les pores favorisent la déformation
Propagation de l'onde mécanique plus lente	Module de cisaillement/déformation plus faible
Profondeur de fusion plus importante	Énergie de cohésion plus faible

Tableau 4.III – Liste des différences observées entre l'ablation de cibles nanocristallines denses (NC) et nanocristallines avec 7 % de porosité (NCp) et leur origine.

En dernier lieu, il a aussi été possible de montrer que l'utilisation de modèles qui prennent en compte les propriétés électroniques distinctes des phases solide et liquide est critique à une représentation réaliste de l'ablation laser. En effet, comme une partie significative des processus liés à cette technologie se produisent lorsque la zone irradiée est en phase liquide et puisque cette phase possède une diffusivité thermique significativement réduite, ces modèles présentent une ablation plus efficace de par la production d'une onde mécanique plus intense et de par la moindre quantité de chaleur s'échappant de la zone irradiée. Ces différences entre les deux modèles sont compilées dans le tableau 4.IV.

Finalement, comme la plupart de nos résultats ne peuvent présentement être comparés directement avec l'expérience, il est nécessaire de rappeler que plusieurs de nos

Différences	Origines
Retour à l'équilibre électron-ion plus court	Diffusion plus rapide
Onde mécanique de plus grande amplitude (à haute fluence)	Couplage électron-phonon plus fort
Taux de déformation plus élevé (à haute fluence)	Couplage électron-phonon plus fort
Profondeur de fusion plus importante	Diffusion plus rapide

Tableau 4.IV – Liste des différences observées entre l'utilisation d'un modèle tenant compte de l'état cristallin du système (MC) et un modèle associé uniquement aux propriétés du solide (MCs) et leur origine.

conclusions sont tributaires des détails de notre modèle décrivant l'interaction entre le laser et la cible. C'est pourquoi il serait très intéressant de tenter une caractérisation expérimentale de ce même phénomène, ne serait-ce que pour mettre à l'épreuve notre compréhension de l'ablation laser.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. P. Pronko, S. K. Dutta, J. Squier, J. V. Rudd, D. Du, and G. Mourou, “Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm,” *Optics Communications*, vol. 114, no. 1-2, pp. 106 – 110, 1995.
- [2] N. B. Dahotre and S. Harimkar, *Laser fabrication and machining of materials*. Springer, 2008.
- [3] P. G. Kuzmin, G. A. Shafeev, V. V. Bukin, S. V. Garnov, C. Farcau, R. Carles, B. Warot-Fontrose, V. Guieu, and G. Viau, “Silicon nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in ethanol : Size control, structural characterization, and optical properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 36, pp. 15266–15273, 2010.
- [4] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*. Wiley-Interscience, 1994.
- [5] D. Perez, “Études des mécanismes d’ablation laser par impulsions ultra-courtes à l’aide de la dynamique moléculaire.” Mémoire de maîtrise, 2002.
- [6] T. B. Products, “Jaguar series picosecond regenerative amplifier.” http://www.tbwp.com/PDF_Docus/JAGUAR.pdf, accédé le 20 septembre 2010.
- [7] G. I. Kanel, V. E. Fortov, and S. V. Razorenov, *Shock-wave phenomena and the properties of condensed matter*. Springer, 2004.
- [8] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, “Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids,” *Applied Physics A : Materials Science*, vol. 63, pp. 109–115, 1996. 10.1007/s003390050359.
- [9] D. Perez and L. J. Lewis, “Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 184102, May 2003.

- [10] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, “Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 134108, Apr 2006.
- [11] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. E. B. Campbell, “Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of al_2o_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 13167–13173, Nov 2000.
- [12] W. G. Roeterdink, L. B. F. Juurlink, O. P. H. Vaughan, J. D. Diez, M. Bonn, and A. W. Kleyn, “Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of si(111),” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 23, pp. 4190–4192, 2003.
- [13] A. Kaplan, M. Lenner, and R. E. Palmer, “Emission of ions and charged clusters due to impulsive coulomb explosion in ultrafast laser ablation of graphite,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 073401, Aug 2007.
- [14] A. Miotello and R. Kelly, “Laser-induced phase explosion : new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature,” *Applied Physics A : Materials Science*, vol. 69, pp. S67–S73, 1999. 10.1007/s003390051357.
- [15] L. Zhigilei and B. Garrison, “Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations : dependence on the initial temperature and pulse duration,” *Applied Physics A : Materials Science*, vol. 69, pp. S75–S80, 1999. 10.1007/s003390051358.
- [16] L. V. Zhigilei, Z. Lin, and D. S. Ivanov, “Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals : Connections between melting, spallation, and phase explosion,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 27, pp. 11892–11906, 2009.
- [17] K. Oguri, Y. Okano, T. Nishikawa, and H. Nakano, “Dynamics of femtosecond laser ablation studied with time-resolved x-ray absorption fine structure imaging,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 144106, Apr 2009.

- [18] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-ter Vehn, and S. I. Anisimov, “Transient states of matter during short pulse laser ablation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 224–227, Jul 1998.
- [19] F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot, and M. Sabsabi, “Critical-point phase separation in laser ablation of conductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 2573–2576, Mar 2001.
- [20] C. Suryanarayana, D. Mukhopadhyay, S. N. Patankar, and F. H. Froes, “Grain size effects in nanocrystalline materials,” *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 2114–2118, Aug. 1992.
- [21] U. Erb, K. T. Aust, and G. Palumbo, *Electrodeposited nanocrystalline materials*. Noyes Publications, 2002.
- [22] M. Meyers, A. Mishra, and D. Benson, “Mechanical properties of nanocrystalline materials,” *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 4, pp. 427 – 556, 2006.
- [23] G. Malygin, “Plasticity and strength of micro- and nanocrystalline materials,” *Physics of the Solid State*, vol. 49, pp. 1013–1033, 2007. 10.1134/S1063783407060017.
- [24] H. Padilla and B. Boyce, “A review of fatigue behavior in nanocrystalline metals,” *Experimental Mechanics*, vol. 50, pp. 5–23, 2010. 10.1007/s11340-009-9301-2.
- [25] L. V. Zhigilei and B. J. Garrison, “Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 3, pp. 1281–1298, 2000.
- [26] D. S. Ivanov and L. V. Zhigilei, “Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 064114, Aug 2003.

- [27] E. Leveugle, D. Ivanov, and L. Zhigilei, “Photomechanical spallation of molecular and metal targets : molecular dynamics study,” *Applied Physics A : Materials Science*, vol. 79, pp. 1643–1655, 2004. 10.1007/s00339-004-2682-2.
- [28] Z. Lin, R. A. Johnson, and L. V. Zhigilei, “Computational study of the generation of crystal defects in a bcc metal target irradiated by short laser pulses,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 214108, Jun 2008.
- [29] D. Perez and L. J. Lewis, “Ablation of solids under femtosecond laser pulses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 255504, Dec 2002.
- [30] D. Perez and L. Lewis, “Thermodynamic evolution of materials during laser ablation under pico and femtosecond pulses,” *Applied Physics A : Materials Science*, vol. 79, pp. 987–990, 2004. 10.1007/s00339-004-2611-4.
- [31] D. Perez, L. K. Béland, D. Deryng, L. J. Lewis, and M. Meunier, “Numerical study of the thermal ablation of wet solids by ultrashort laser pulses,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 014108, Jan 2008.
- [32] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, “Short-pulse laser ablation of solids : From phase explosion to fragmentation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 225502, Nov 2003.
- [33] N. Nedialkov, S. Imamova, P. Atanasov, P. Berger, and F. Dausinger, “Mechanism of ultrashort laser ablation of metals : molecular dynamics simulation,” *Applied Surface Science*, vol. 247, no. 1-4, pp. 243 – 248, 2005. Proceedings of the European Materials Research Society 2004 - Symposium N.
- [34] M. Agranat, S. Anisimov, S. Ashitkov, V. Zhakhovskii, N. Inogamov, K. Ni-shihara, Y. Petrov, V. Fortov, and V. Khokhlov, “Dynamics of plume and crater formation after action of femtosecond laser pulse,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 15, pp. 6276 – 6282, 2007. Proceedings of the Fifth International Conference on Photo-Excited Processes and Applications - (5-ICPEPA).

- [35] A. K. Upadhyay, N. A. Inogamov, B. Rethfeld, and H. M. Urbassek, “Ablation by ultrashort laser pulses : Atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 045437, Jul 2008.
- [36] V. Zhakhovskii, N. Inogamov, and K. Nishihara, “New mechanism of the formation of the nanorelief on a surface irradiated by a femtosecond laser pulse,” *JETP Letters*, vol. 87, pp. 423–427, 2008. 10.1134/S0021364008080079.
- [37] N. Inogamov, V. Zhakhovskii, S. Ashitkov, Y. Petrov, M. Agranat, S. Anisimov, K. Nishihara, and V. Fortov, “Nanospallation induced by an ultrashort laser pulse,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 107, pp. 1–19, 2008. 10.1134/S1063776108070017.
- [38] S. Sonntag, J. Roth, F. Gaehler, and H.-R. Trebin, “Femtosecond laser ablation of aluminium,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 24, pp. 9742 – 9744, 2009. Proceedings of the Sixth International Conference on Photo-Excited Processes and Applications(6-ICPEPA).
- [39] H.-Y. Lai, P.-H. Huang, and T.-H. Fang, “Microscopic spallation mechanisms induced by a pulse laser at the solid-state interface,” *Applied Physics A : Materials Science*, vol. 86, pp. 497–503, 2007. 10.1007/s00339-006-3799-2.
- [40] H.-Y. Lai and P.-H. Huang, “Molecular dynamics analyses of the femtosecond laser-induced grain boundary spallation,” *Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers*, vol. 28, pp. 577–583, 2007.
- [41] H.-Y. Lai and P.-H. Huang, “Laser-irradiated thermodynamic behaviors of spallation and recombination at solid-state interface,” *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 10, pp. 3067 – 3073, 2008.
- [42] H.-Y. Lai and P.-H. Huang, “Atomistic simulations of spallation dynamics in multilayer thin-film interface excited by femtosecond laser,” *Computational Materials Science*, vol. 41, no. 4, pp. 498 – 507, 2008.

- [43] Z. Lin, E. Leveugle, E. M. Bringa, and L. V. Zhigilei, "Molecular dynamics simulation of laser melting of nanocrystalline Au," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 12, pp. 5686–5699, 2010.
- [44] S. Odake, H. Ohfuji, T. Okuchi, H. Kagi, H. Sumiya, and T. Irifune, "Pulsed laser processing of nano-polycrystalline diamond : A comparative study with single crystal diamond," *Diamond and Related Materials*, vol. 18, no. 5-8, pp. 877 – 880, 2009. Proceedings of Diamond 2008, the 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide.
- [45] M. Sorescu, E. T. Knobbe, and D. Barb, "Excimer laser processing of amorphous and nanocrystalline Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{22.5-x}B_x (x = 6 and 9)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 56, no. 1, pp. 79 – 87, 1995.
- [46] I. Quintana, T. Dobrev, A. Aranzabe, G. Lalev, and S. Dimov, "Investigation of amorphous and crystalline Ni alloys response to machining with micro-second and pico-second lasers," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 13-14, pp. 6641 – 6646, 2009.
- [47] W. Jia, Z. Peng, Z. Wang, X. Ni, and C. Yue Wang, "The effect of femtosecond laser micromachining on the surface characteristics and subsurface microstructure of amorphous FeCuNiSi alloy," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 3, pp. 1299 – 1303, 2006.
- [48] X. Wang, P. Lu, N. Dai, Y. Li, C. Liao, Q. Zheng, and L. Liu, "Noncrystalline micromachining of amorphous alloys using femtosecond laser pulses," *Materials Letters*, vol. 61, no. 21, pp. 4290 – 4293, 2007.
- [49] T. Sano, K. Takahashi, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, "Femtosecond laser ablation of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass," in *THERMEC 2006, Pts 1-5* (Chandra, T and Tsuzaki, K and Militzer, M and Ravindran, C, ed.), vol. 539-543 of *MATERIALS SCIENCE FORUM*, (LAUBLSTRUTISTR 24, CH-8717 STAFÄZURICH, SWITZERLAND), pp. 1951–1954, Minerals, Met & Mat Soc, TRANS

TECH PUBLICATIONS LTD, 2007. 5th International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Vancouver, CANADA, JUL 04-08, 2006.

- [50] J. Hohlfeld, S. S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, and E. Matthias, “Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals,” *Chemical Physics*, vol. 251, no. 1-3, pp. 237 – 258, 2000.
- [51] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon, “Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 214303, May 2002.
- [52] V. Kabanov and A. Alexandrov, “Electron relaxation in metals : Theory and exact analytical solutions,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 17, p. 174514, 2008.
- [53] W. Hu, Y. C. Shin, and G. King, “Energy transport analysis in ultrashort pulse laser ablation through combined molecular dynamics and monte carlo simulation,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 094111, Sep 2010.
- [54] L. Zhigilei, P. Kodali, and B. Garrison, “Molecular dynamics model for laser ablation and desorption of organic solids,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 11, pp. 2028–2037, 1997.
- [55] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman, “Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses,” *Zhurnal Eksperimental noi i Teoreticheskoi Fiziki*, vol. 66, pp. 776–781, Aug. 1974.
- [56] T. Q. Qiu and C. L. Tien, “Heat transfer mechanisms during short-pulse laser heating of metals,” *Journal of Heat Transfer*, vol. 115, pp. 835–841, nov 1993.
- [57] V. V. Kabanov and A. S. Alexandrov, “Electron relaxation in metals : Theory and exact analytical solutions,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 174514, Nov 2008.

- [58] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, “Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 3393–3407, Feb 1999.
- [59] N. Inogamov and Y. Petrov, “Thermal conductivity of metals with hot electrons,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 110, pp. 446–468, 2010. 10.1134/S1063776110030088.
- [60] V. Schmidt, W. Husinsky, and G. Betz, “Ultrashort laser ablation of metals : pump-probe experiments, the role of ballistic electrons and the two-temperature model,” *Applied Surface Science*, vol. 197-198, pp. 145 – 155, 2002.
- [61] S. I. Anisimov and B. Rethfeld, “Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal,” in *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series* (V. I. Konov & M. N. Libenson, ed.), vol. 3093 of *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, pp. 192–203, Apr. 1997.
- [62] B. Giordanengo, N. Benazzi, J. Vinckel, J. Gasser, and L. Roubi, “Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 250-252, no. Part 1, pp. 377 – 383, 1999.
- [63] V. Recoules and J.-P. Crocombette, “Ab initio determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 104202, Sep 2005.
- [64] A. F. Mayadas and M. Shatzkes, “Electrical-resistivity model for polycrystalline films : the case of arbitrary reflection at external surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 1, pp. 1382–1389, Feb 1970.
- [65] I. Nakamichi, “The electrical resistivity due to grain boundary and the boundary structure,” *Journal of Science, Hiroshima University, Series A*, vol. 54, pp. 49–84, 1990.
- [66] B. Feldman, S. Park, M. Haverty, S. Shankar, and S. T. Dunham, “Simulation of grain boundary effects on electronic transport in metals, and detailed causes of scattering,” *physica status solidi (b)*, vol. 247, no. 7, pp. 1791–1796, 2010.

- [67] Q. G. Zhang, X. Cao, B. Y. andd Zhang, M. Fujii, and K. Takahashi, "Influence of grain boundary scattering on the electrical and thermal conductivities of polycrystalline gold nanofilms," *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 134109, Oct 2006.
- [68] B. Feng, Z. Li, and X. Zhang, "Thermal and electrical conductivities of polycrystalline metallic nanofilms based on the kinetic theory," *ASME Conference Proceedings*, vol. 2008, no. 42924, pp. 303–311, 2008.
- [69] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov, "Relaxation between electrons and the crystalline lattice," *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 4, pp. 173–178, 1957.
- [70] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, "Electron-phonon coupling and electron heat capacity in metals at high electron temperatures." <http://www.faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling/>, accédé le 4 juin 2010.
- [71] J. L. Hostetler, A. N. Smith, D. M. Czajkowsky, and P. M. Norris, "Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in au, cr, and al," *Appl. Opt.*, vol. 38, pp. 3614–3620, Jun 1999.
- [72] W. G. Ma, H. D. Wang, X. Zhang, and W. Wang, "Experiment study of the size effects on electron-phonon relaxation and electrical resistivity of polycrystalline thin gold films," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 6, p. 064308, 2010.
- [73] H. E. Elsayed-Ali, T. Juhasz, G. O. Smith, and W. E. Bron, "Femtosecond thermorefectivity and thermotransmissivity of polycrystalline and single-crystalline gold films," *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 4488–4491, Feb 1991.
- [74] P. E. Hopkins and P. M. Norris, "Substrate influence in electron-phonon coupling measurements in thin au films," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 15, pp. 6289 – 6294, 2007. Proceedings of the Fifth International Conference on Photo-Excited Processes and Applications - (5-ICPEPA).

- [75] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics*. Toronto : Thomson Learning, 1 ed., Jan. 1976.
- [76] J. Hafner and W. Jank, “Structural and electronic properties of the liquid polyvalent elements. iii. the trivalent elements,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 11530–11539, Dec 1990.
- [77] G. V. Samsonov, *Handbook of the physicochemical properties of the elements*. IFI/Plenum, 1964.
- [78] B. Christensen, K. Vestentoft, and P. Balling, “Short-pulse ablation rates and the two-temperature model,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 15, pp. 6347 – 6352, 2007. Proceedings of the Fifth International Conference on Photo-Excited Processes and Applications - (5-ICPEPA).
- [79] D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Henis, E. Moshe, and S. Eliezer, “Interband and intraband (drude) contributions to femtosecond laser absorption in aluminum,” *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 016409, Dec 2001.
- [80] C. L. Kelchner, S. J. Plimpton, and J. C. Hamilton, “Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 11085–11088, Nov 1998.
- [81] D. Wolf, V. Yamakov, S. Phillpot, A. Mukherjee, and H. Gleiter, “Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation : relationship to experiments ?,” *Acta Materialia*, vol. 53, no. 1, pp. 1 – 40, 2005.
- [82] S. Tjong and H. Chen, “Nanocrystalline materials and coatings,” *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 45, no. 1-2, pp. 1 – 88, 2004.
- [83] U. Erb, “Electrodeposited nanocrystals : Synthesis, properties and industrial applications,” *Nanostructured Materials*, vol. 6, no. 5-8, pp. 533 – 538, 1995. Proceedings of the Second International Conference on Nanostructured Materials.

- [84] S. R. Phillpot, D. Wolf, and H. Gleiter, "Molecular dynamics study of the synthesis and characterization of a fully dense, three dimensional nanocrystalline material," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 847–861, July 1995.
- [85] M. Hou, V. S. Kharlamov, and E. E. Zhurkin, "Atomic-scale modeling of cluster-assembled ni_xal_{1-x} thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 195408, Nov 2002.
- [86] C. Hudon, R. Meyer, and L. J. Lewis, "Low-frequency vibrational properties of nanocrystalline materials : Molecular dynamics simulations of two-dimensional systems," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 045409, Jul 2007.
- [87] M. Parrinello and A. Rahman, "Crystal structure and pair potentials : A molecular-dynamics study," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 1196–1199, Oct 1980.
- [88] S. Kumar, S. K. Kurtz, J. R. Banavar, and M. G. Sharma, "Properties of a three-dimensional poisson-voronoi tessellation : A monte carlo study," *Journal of Statistical Physics*, vol. 67, pp. 523–551, 1992. 10.1007/BF01049719.
- [89] J. E. Hatch, *Aluminum : Properties and Physical Metallurgy*. Aluminum Association Inc. et ASM International, 1984.
- [90] S. H. Crandall, N. C. Dahl, and T. J. Lardner, *An Introduction to the Mechanics of Solids : Second Edition*. McGraw-Hill, 1999.
- [91] F. Ercolessi and J. Adams, "Interatomic potentials from first-principles calculations : the force-matching method," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 26, p. 583, 1994.
- [92] M. Kandyla, T. Shih, and E. Mazur, "Femtosecond dynamics of the laser-induced solid-to-liquid phase transition in aluminum," *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 214107, Jun 2007.
- [93] S. Anisimov, N. Inogamov, Y. Petrov, V. Khokhlov, V. Zhakhovskii, K. Nishihara, M. Agranat, S. Ashitkov, and P. Komarov, "Interaction of short laser pulses with

- metals at moderate intensities,” *Applied Physics A : Materials Science ; Processing*, vol. 92, pp. 939–943, 2008. 10.1007/s00339-008-4607-y.
- [94] V. Zhakhovskii, N. Inogamov, Y. Petrov, S. Ashitkov, and K. Nishihara, “Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 24, pp. 9592 – 9596, 2009. Proceedings of the Sixth International Conference on Photo-Excited Processes and Applications(6-ICPEPA).
- [95] M. K. Kim, T. Takao, Y. Oki, and M. Maeda, “Thin-layer ablation of metals and silicon by femtosecond laser pulses for application to surface analysis,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. Part 1, No. 11, pp. 6277–6280, 2000.
- [96] Y. P. Zel’dovich, Yu. B. et Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, vol. 1. Academic Press, 1966.
- [97] Y. P. Zel’dovich, Yu. B. et Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, vol. 2. Academic Press, 1967.
- [98] J. Yuan and V. Gupta, “Measurement of interface strength by the modified laser spallation technique. i. experiment and simulation of the spallation process,” *Journal of Applied Physics*, vol. 74, pp. 2388 –2396, Aug. 1993.
- [99] E. Moshe, S. Eliezer, Z. Henis, M. Werdiger, E. Dekel, Y. Horovitz, S. Maman, I. B. Goldberg, and D. Eliezer, “Experimental measurements of the strength of metals approaching the theoretical limit predicted by the equation of state,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 1555 –1557, Mar. 2000.
- [100] A. Kuksin, G. Norman, V. Stegailov, A. Yanilkin, and P. Zhilyaev, “Dynamic fracture kinetics, influence of temperature and microstructure in the atomistic model of aluminum,” *International Journal of Fracture*, vol. 162, pp. 127–136, 2010. 10.1007/s10704-009-9424-6.

- [101] T. T. Bazhurov, G. E. Norman, and V. V. Stegailov, "Cavitation in liquid metals under negative pressures. molecular dynamics modeling and simulation," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 11, p. 114113, 2008.
- [102] N. J. Wagner, B. L. Holian, and A. F. Voter, "Molecular-dynamics simulations of two-dimensional materials at high strain rates," *Phys. Rev. A*, vol. 45, pp. 8457–8470, Jun 1992.
- [103] E. Dekel, S. Eliezer, Z. Henis, E. Moshe, A. Ludmirsky, and I. B. Goldberg, "Spallation model for the high strain rates range," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 9, pp. 4851–4858, 1998.
- [104] D. Indeitsev, A. Krivtsov, and P. Tkachev, "Molecular dynamics analysis of the relation between the spall strength and strain rate for solids," *Doklady Physics*, vol. 51, pp. 154–156, 2006. 10.1134/S1028335806030141.
- [105] Y. Wang, H. He, M. Boustie, and T. Sekine, "Measurement of dynamic tensile strength of nanocrystalline copper by laser irradiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 10, p. 103528, 2007.
- [106] V. Dremov, A. Petrovtsev, P. Sapozhnikov, M. Smirnova, D. L. Preston, and M. A. Zoher, "Molecular dynamics simulations of the initial stages of spall in nanocrystalline copper," *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 144110, Oct 2006.
- [107] A. M. Dongare, A. M. Rajendran, B. LaMattina, M. A. Zikry, and D. W. Brenner, "Atomic scale studies of spall behavior in nanocrystalline cu," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 11, p. 113518, 2010.
- [108] X. Chen, J. R. Asay, S. K. Dwivedi, and D. P. Field, "Spall behavior of aluminum with varying microstructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 2, p. 023528, 2006.
- [109] S. Valette, R. L. Harzic, E. Audouard, N. Huot, R. Fillit, and R. Fortunier, "X-ray analysis of mechanical and thermal effects induced by femtosecond laser treatment of aluminum single crystals," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 13,

- pp. 4691 – 4695, 2006. Proceedings of the European Materials Research society 2005 - Symposium-J : Advances in Laser and Lamp Processing of Functional Materials - EMRS 2005 Symposium J.
- [110] N. Chakraborty and S. Chakraborty, “Thermal transport regimes and generalized regime diagram for high energy surface melting processes,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 38, pp. 143–147, 2007. 10.1007/s11663-006-9000-7.
- [111] B. Yilbas, A. Arif, C. Karatas, and K. Raza, “Laser treatment of aluminum surface : Analysis of thermal stress field in the irradiated region,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 1, pp. 77 – 88, 2009.
- [112] C. Wang, H. Zhou, P. lin, N. Sun, Q. Guo, J. Yu, M. Wang, Y. Zhao, and L. Ren, “Fabrication of nano-sized grains by pulsed laser surface melting,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, no. 9, p. 095402, 2010.
- [113] I. Miyamoto, A. Horn, J. Gottmann, D. Wortmann, and F. Yoshino, “Fusion welding of glass using femtosecond laser pulses with high-repetition rates,” 2007.
- [114] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller, “An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction,” *Science*, vol. 302, no. 5649, pp. 1382–1385, 2003.
- [115] S. Xiao, W. Hu, and J. Yang, “Melting behaviors of nanocrystalline ag,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 43, pp. 20339–20342, 2005.
- [116] M. E. Glicksman and M. E. Glicksman, “Thermal concepts in solidification,” in *Principles of Solidification*, pp. 53–68, Springer New York, 2011.
- [117] N. Hosseini, M. Abbasi, F. Karimzadeh, and M. Enayati, “Structural evolution and grain growth kinetics during isothermal heat treatment of nanostructured al6061,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 525, no. 1-2, pp. 107 – 111, 2009.

- [118] F. Zhou, J. Lee, and E. J. Lavernia, “Grain growth kinetics of a mechanically milled nanocrystalline al,” *Scripta Materialia*, vol. 44, no. 8-9, pp. 2013 – 2017, 2001.
- [119] W. M. G. Ibrahim, H. E. Elsayed-Ali, C. E. Bonner, and M. Shinn, “Ultrafast investigation of electron dynamics in multi-layer metals,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 47, no. 10-11, pp. 2261 – 2268, 2004.
- [120] J. Huang, Y. Zhang, and J. Chen, “Ultrafast solid-liquid-vapor phase change in a thin gold film irradiated by multiple femtosecond laser pulses,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, no. 13-14, pp. 3091 – 3100, 2009.

Annexe I

Effet des électrons balistiques lors de l'irradiation

Mise en contexte

Dans le cadre de l'étude de l'interaction laser-matière, ce qu'on désigne par l'expression *électrons balistiques* correspond aux électrons qui, ayant absorbé une quantité importante d'énergie, se trouvent dans un état non thermalisé. Ceux-ci, voyageant à une vitesse de l'ordre de v_F (la vitesse de Fermi) et possédant un temps de vie τ de l'ordre de 1-100 fs, arrivent à parcourir une distance de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres avant d'être freinés par leur interaction avec les autres électrons. Considérant que la longueur de pénétration du laser dans le métal λ est du même ordre, les électrons balistiques peuvent modifier significativement le profil de température dans la cible. Les utilisateurs du modèle TTM se conforment généralement à cette réalité par l'emploi d'une *longueur de pénétration effective* λ_{eff} . En particulier, l'approximation de Hohlfeld et coll. [50] qui s'exprime tel que :

$$\lambda_{eff} = \lambda + v_F \tau (T_e = T_i = 300 \text{ K}, \varepsilon = E_F) \quad (\text{I.1})$$

a été employée à quelques reprises [72, 119, 120]. Pourtant, celle-ci est, de notre point de vue, inadéquate pour deux raisons : d'abord, il appert que, comme l'électron balistique possède initialement une direction aléatoire, dans la limite où la longueur de pénétration optique est plus grande que le libre-parcours moyen, l'effet final devrait être marginal, les électrons se dirigeant tout autant vers la face avant que vers la face arrière. En second lieu, le temps de relaxation employé dans l'équation I.1 correspond à la valeur mesurée à température ambiante alors que celui-ci diminue en fait de façon importante lors de l'ablation, tel qu'expliqué au chapitre 2. Nous avons donc tenté de mesurer la validité de cette approximation et de découvrir quel impact réel pourraient avoir les électrons balistiques sur nos simulations.

Calcul analytique du profil d'absorption à τ constant

Si, suivant l'exemple de Hohlfeld et coll., on suppose que le temps de relaxation des électrons balistiques est constant, ce qui constitue une assez mauvaise approximation excepté à très basse fluence, on peut calculer analytiquement la forme que devrait avoir le profil d'absorption. Pour ce faire, il suffit de trouver la probabilité combinée qu'une absorption soit suivie par la propagation d'un électron et son arrêt à une profondeur donnée. On commence par poser que chaque photon est absorbé par un électron en équilibre à température ambiante. Celui-ci prend, à ce moment, une vitesse donnée v et une direction de propagation aléatoire. On s'intéresse alors principalement à sa vitesse selon l'axe d'irradiation v_z . Si on se place en coordonnées sphériques, celle-ci est donnée par $v_z = v \cos \theta$. La probabilité d'obtenir une valeur spécifique de la fonction cosinus dans l'intervalle $(\cos \theta, \cos \theta + d(\cos \theta))$ est donnée par :

$$\begin{aligned} dP(\cos \theta) &= \left| \frac{d\theta}{d(\cos \theta)} \frac{d\Omega}{d\theta} \frac{dP(\Omega)}{d\Omega} \right| d(\cos \theta) \\ &= \frac{d(\cos \theta)}{2} \end{aligned}$$

où $d\Omega$ est une unité infinitésimale d'angle solide et $\frac{dP(\Omega)}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi}$ puisque la densité de probabilité est isotrope. Cette relation est valable dans l'intervalle $(-1, 1)$. Ainsi pour trouver la probabilité que l'électron soit arrêté à une distance sous la surface située dans l'intervalle $(z, z + dz)$ il faut d'abord que celui-ci absorbe un photon dans l'intervalle $(z_0, z_0 + dz_0)$ et ensuite qu'il voyage une distance elle-même dans l'intervalle $(\Delta z = z - z_0, \Delta z + dz)$. La probabilité totale est donc le produit des probabilités de ces événements selon tous les scénarios possibles. Mathématiquement, on a :

$$dP(z) = \int_{z_0} dP(z_0)(dP(\Delta z_d) + dP(\Delta z_r))$$

où les variables Δz_d et Δz_r traduisent le fait qu'il existe en fait deux façons d'atteindre le même point. Effectivement, si on suppose que la réflexion à la surface est spéculaire, il est possible d'atteindre chaque point directement ou suite à une réflexion sur celle-ci,

ce qui équivaut à atteindre le point $-z$. On a donc $\Delta z_d = z - z_0$ et $\Delta z_r = -z - z_0$. Or, la probabilité d'obtenir un parcours dont la longueur selon z vaut $(\Delta z, \Delta z + dz)$ dépend à la fois de la longueur totale du parcours de l'électron r et de la fraction de celui-ci étant orienté selon l'axe z . Comme on suppose un temps de relaxation électronique fixe, on obtient :

$$\begin{aligned} dP(\Delta z) &= \int_r dP(\cos \theta = \Delta z/r) dP(r) \\ &= \int_0^\infty \left(\frac{dz}{2r} \right) \left(\frac{e^{-r/v\tau}}{v\tau} dr \right) \\ &= \frac{dz}{2v\tau} \int_0^\infty \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr \end{aligned}$$

où $dP(r)$ est l'expression décrivant la probabilité qu'une particule de libre-parcours moyen $v\tau$ atteigne une distance $(r, r + dr)$. L'expression complète doit alors refléter les trois situations possibles : en premier lieu, si $r < z$ l'absorption peut avoir été faite dans l'intervalle $(z - r, z + r)$:

$$\begin{aligned} dP_A(z) &= \frac{dz}{2v\tau\lambda} \int_{z_0=z-r}^{z+r} \int_{r=0}^z e^{-z_0/\lambda} \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr dz_0 \\ &= \frac{dze^{-z/\lambda}}{2v\tau} \int_0^z \left(e^{r/\lambda} - e^{-r/\lambda} \right) \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr \\ &= \frac{dze^{-z/\lambda}}{v\tau} \int_0^z \sinh(r/\lambda) \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr. \end{aligned}$$

Si on a plutôt $r > z$ deux situations peuvent se présenter : d'abord, le parcours peut être direct dans lequel cas z_0 peut se trouver dans l'intervalle $(0, z + r)$:

$$\begin{aligned} dP_B(z) &= \frac{dz}{2v\tau\lambda} \int_{z_0=0}^{z+r} \int_{r=z}^\infty e^{-z_0/\lambda} \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr dz_0 \\ &= \frac{dz}{2v\tau} \int_z^\infty \left(1 - e^{-(z+r)/\lambda} \right) \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr. \end{aligned}$$

Finalement, le parcours peut impliquer une réflexion et dans ce cas on est limité à l'intervalle $(0, r - z)$:

$$\begin{aligned} dP_C(z) &= \frac{dz}{2v\tau\lambda} \int_{z_0=0}^{r-z} \int_{r=z}^{\infty} e^{-z_0/\lambda} \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr dz_0 \\ &= \frac{dz}{2v\tau} \int_z^{\infty} \left(1 - e^{(z-r)/\lambda}\right) \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr \end{aligned}$$

Ainsi, la probabilité totale est simplement la somme de celles-ci :

$$\begin{aligned} dP(z) &= dP_A(z) + dP_B(z) + dP_C(z) \\ &= \frac{dz}{v\tau} \left[e^{-z/\lambda} \int_0^z \sinh(r/\lambda) \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr + \frac{1}{2} \int_z^{\infty} \left(2 - e^{-(z+r)/\lambda} - e^{(z-r)/\lambda}\right) \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr \right] \\ &= \frac{dz}{v\tau} \left[e^{-z/\lambda} \int_0^z \sinh(r/\lambda) \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr \right. \\ &\quad \left. + \int_z^{\infty} \frac{e^{-r/v\tau}}{r} dr - \cosh(z/\lambda) \int_z^{\infty} \frac{e^{-r(1/\lambda+1/v\tau)}}{r} dr \right]. \end{aligned}$$

Ces intégrales ne peuvent pas être exprimées à l'aide de fonctions élémentaires, mais on peut tout de même les calculer numériquement. Il est cependant à noter que l'expression diverge pour $\lambda = 0$, $v\tau = 0$ ou $\lambda = v\tau$. Toutefois, ce problème est uniquement mathématique et chacune de ces divergences peut être approchée sans problème en prenant la limite appropriée. Aussi, cette distribution de probabilité est illustrée à la figure I.1 en utilisant des valeurs approchées pour λ et $v\tau$ lorsque nécessaire. Une analyse de celle-ci montre que lorsque $\lambda \gg v\tau$ le premier terme domine et on retombe sur la décroissance exponentielle caractéristique de la loi de Beer-Lambert. À l'inverse, lorsque $\lambda \ll v\tau$ c'est le deuxième terme, qui correspond à la fonction exponentielle intégrale $-Ei(z/v\tau)$, qui domine. Celle-ci possède une décroissance encore plus rapide que la fonction exponentielle et présente un passage à l'infini lorsque $z = 0$. La situation intermédiaire $\lambda \sim v\tau$, lors de laquelle les trois termes ont une contribution importante, présente une lente décroissance près de la surface suivi d'un comportement qui se rapproche de la décroissance exponentielle. De plus, on remarque que la longueur caractéristique

de cette décroissance est légèrement supérieure à $\max(\lambda, \nu\tau)$, comme on peut l'observer en comparant la première et la quatrième courbe. Ceci est en contradiction avec la forme $\lambda + \nu\tau$ proposée par Hohlfeld et coll. Effectivement, le peu de ressemblance entre la première et la troisième courbe montre bien que leur modèle est inadéquat.

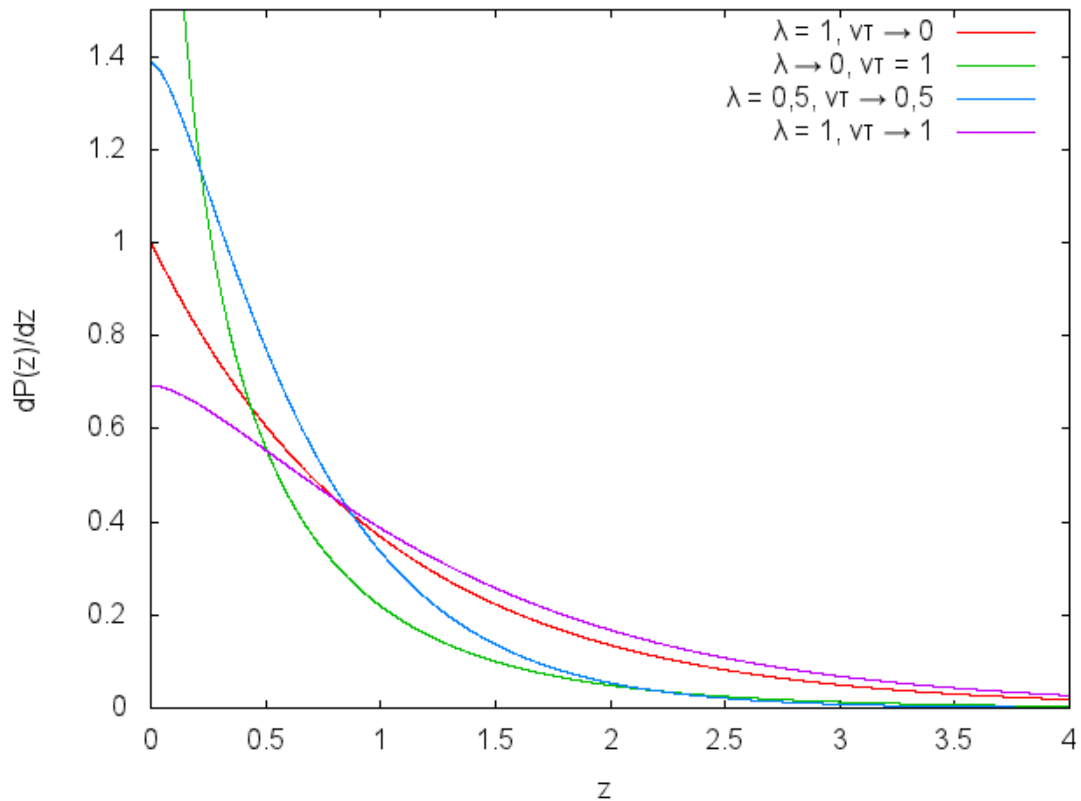


Figure I.1 – Probabilité que l'électron soit arrêté à une profondeur donnée par unité de profondeur z pour différentes combinaisons des paramètres λ et $\nu\tau$.

Simulations stochastiques

Le calcul analytique étant beaucoup plus ardu lorsqu'on tient compte des variations de τ en fonction de la température des électrons, nous avons opté pour une résolution numérique du problème. Celle-ci se résume comme suit : on définit d'abord la quantité d'énergie absorbée par la cible en fonction de la fluence et de l'aire de la cible qu'on veut considérer. Ensuite, on découpe notre cible en tranches perpendiculaires à l'axe

d'irradiation z (de la même façon qu'on l'a fait pour notre algorithme DM-TTM). À chaque pas de temps, on calcule l'énergie absorbée selon un profil temporel gaussien et on répartit l'énergie entre les tranches selon la loi de Beer-Lambert. On calcule ensuite le nombre de photons équivalent à l'énergie absorbée. Pour chaque photon absorbé, on crée un électron balistique auquel on confère une position en z à l'intérieur de sa tranche de même qu'une vitesse v_z aléatoire choisie dans l'intervalle $(-v_F, v_F)$. L'électron possède alors une énergie égale à la somme de l'énergie de Fermi E_F et de celle du photon absorbé. On fait ensuite évoluer chaque photon. Si celui-ci parvient à la face avant de la cible, il est réfléchi élastiquement. L'étape suivante consiste à calculer le temps de relaxation de chaque électron en fonction de son énergie ε et de la température de la tranche dans laquelle il évolue selon l'équation [59] :

$$\begin{aligned}\tau^{-1} &= \tau_{ee^*}^{-1} + \tau_{ei}^{-1} \\ &= \tau_{ee}^{-1} \left(1 + \frac{\Delta\varepsilon^2}{\pi^2 k_B^2 T_e^2} \right) + \tau_{ei}^{-1}\end{aligned}$$

où τ_{ee^*} est le temps de relaxation correspondant à son énergie et à la température ambiante, τ_{ee} et τ_{ei} sont les mêmes temps de relaxation électron-électron et électron-ion qui ont été définis par les équations 2.12 et 2.13 et $\Delta\varepsilon = \varepsilon - E_F$. Ce résultat nous vient du fait que, selon la théorie du liquide de Fermi, le temps de relaxation électron-électron a la forme $\tau^{-1} = a(k_B^2 T_e^2 + \frac{\Delta\varepsilon^2}{\pi^2})$. Dès lors qu'on a déterminé le temps de relaxation, on tire un nombre aléatoire pour savoir si l'électron subit ou non une collision. Si c'est le cas, une fraction de $\Delta\varepsilon$, tirée au hasard entre 0 et 1, est transférée de l'électron à la tranche, faisant augmenter la température électronique de cette dernière. On redonne, de plus, une direction aléatoire à l'électron.

Cet algorithme ne reproduisant pas les effets de la diffusion et de la relaxation de l'énergie par l'interaction électron-phonon, il n'est applicable que pour des impulsions très brèves (< 1 ps). De plus, l'effet des collisions étant considéré de manière un peu simpliste, les résultats ne peuvent être considérés comme très précis. Néanmoins, après avoir tenté différentes modifications telles que retirer l'interaction électron-ion, augmenter ou diminuer la quantité d'énergie moyenne transférée par collision ou modifier la quan-

tité d'énergie par photon, nous arrivons sensiblement toujours aux mêmes résultats. Ceci nous indique que notre modèle devrait reproduire, du moins qualitativement, les résultats d'un modèle plus sophistiqué.

Résultats

Suite à quelques tentatives, nous trouvons que le principal paramètre faisant varier le profil d'absorption, au-delà du temps de relaxation bien entendu, est la fluence. En effet, lorsque la température de la zone irradiée augmente, le temps de relaxation y diminue, emprisonnant en quelque sorte les électrons balistiques. Ainsi, les premiers électrons sont libres de diffuser assez loin, mais les électrons subséquents, se propageant dans une cible dont la température a augmenté, sont freinés très rapidement, ce qui reproduit un profil d'absorption en accord avec la longueur de pénétration *optique*. La figure I.2 montre nos résultats pour quelques fluences utilisées au cours de ce travail et une énergie de 1,55 eV par photon (800 nm).

On peut voir que l'accord entre les courbes représentant $F = 800$ et 1300 J/m^2 est très bon, puis devient moins satisfaisant à basse fluence, la décroissance devenant de plus en plus lente. Pour quantifier l'erreur commise, nous avons aussi tenté des ajustements de courbes pour obtenir la longueur de pénétration effective λ_{eff} , selon l'approximation d'un profil d'absorption exponentiel $e^{-x/\lambda_{eff}}$. Les résultats de ces ajustements sont présentés à la figure I.3.

On peut voir sur cette figure ce qui semble être une décroissance asymptotique vers la longueur de pénétration optique de 7,53 nm. De plus, l'écart avec cette valeur demeure relativement faible, la longueur de pénétration ne dépassant les 9 nm que pour les trois fluences les plus basses. Dans tous les cas, ces valeurs sont de loin inférieures à l'approximation I.1 qui produirait ici une longueur de 28,68 nm. Ainsi, considérant que l'erreur associée est relativement mineure, particulièrement si on la compare aux effets de la diffusion (il suffit de voir la figure 3.7 pour s'en convaincre), et ne voulant pas ajouter indûment un autre paramètre à notre modèle, nous avons opté pour l'utilisation de la longueur de pénétration optique comme longueur de pénétration effective lors de nos si-

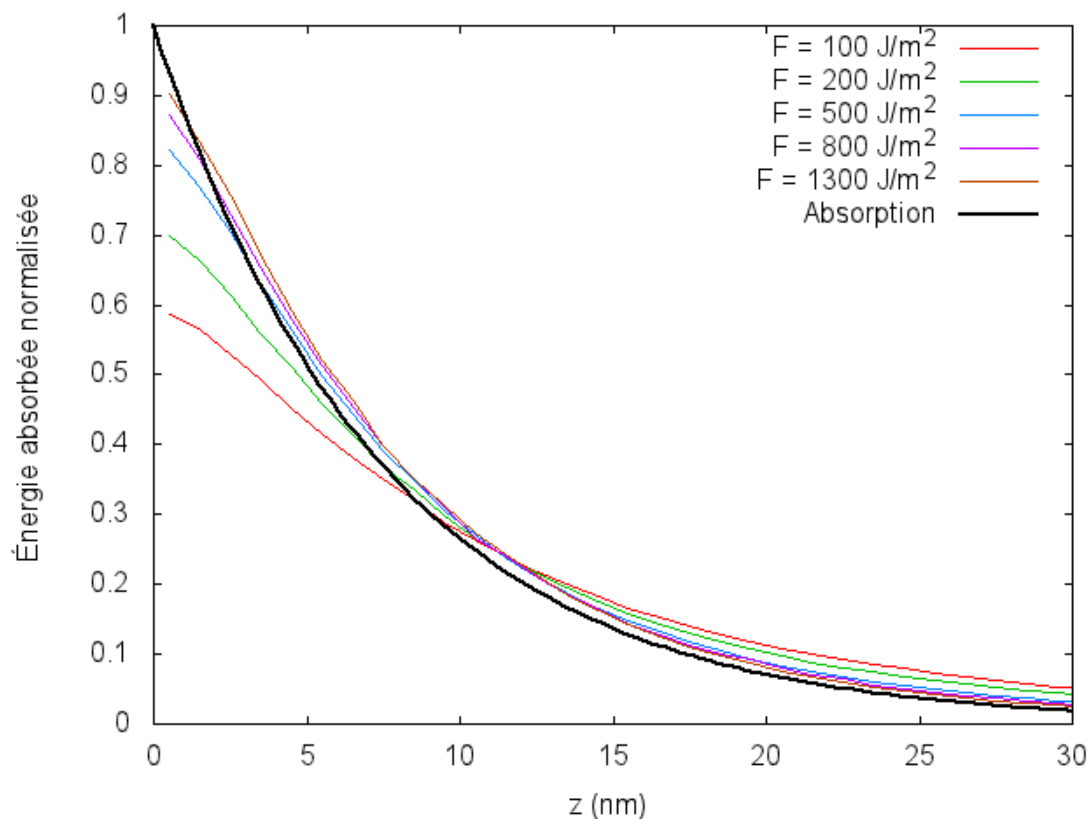


Figure I.2 – Distribution d'énergie normalisée pour différentes fluences suite à l'absorption et à la propagation des électrons balistiques, de même que le profil correspondant à l'absorption seule.

mulations. Il ressort néanmoins de nos simulations que, si les conditions y sont propices (particulièrement si le temps de relaxation est long, comme dans les métaux nobles), les électrons balistiques peuvent effectivement jouer un rôle important en étirant le profil d'absorption considérablement.

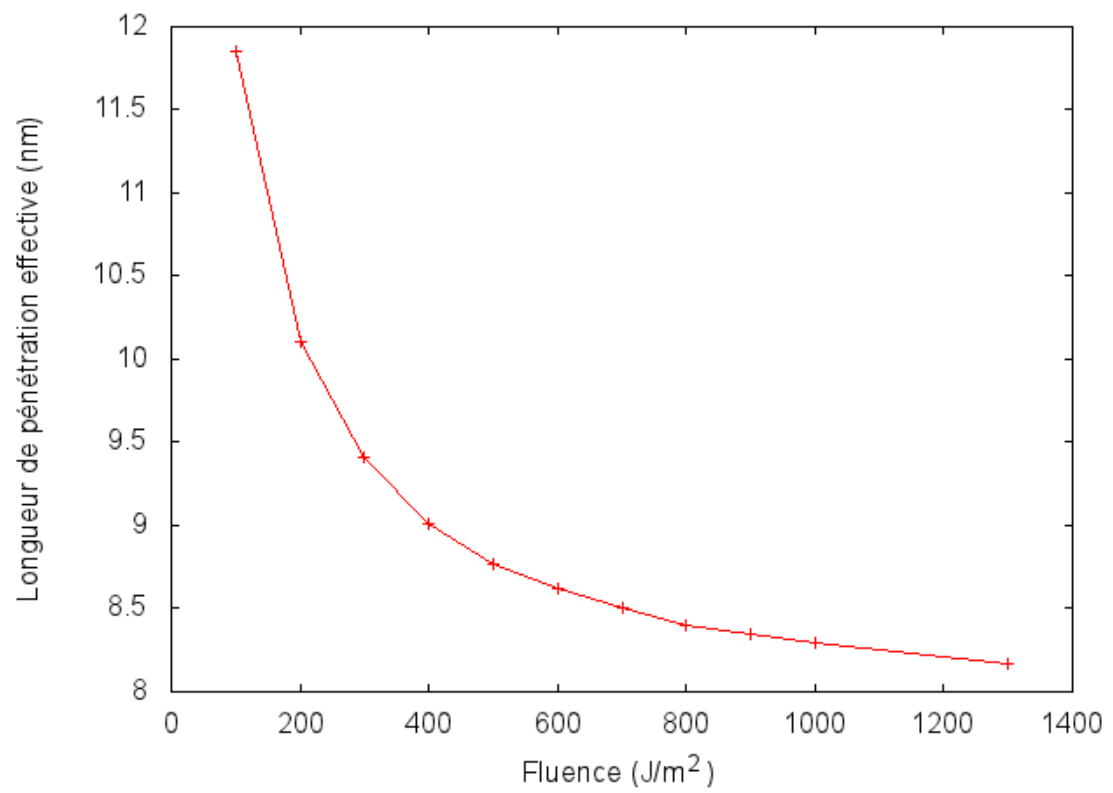


Figure I.3 – Longueur de pénétration effective en fonction de la fluence.