



HAL
open science

Étude de la transition de phase ultra rapide solide/liquide d'un semi conducteur par diffraction X femtoseconde

Sylvain Fourmaux

► **To cite this version:**

Sylvain Fourmaux. Étude de la transition de phase ultra rapide solide/liquide d'un semi conducteur par diffraction X femtoseconde. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Ecole Polytechnique X, 2002. Français. NNT: . pastel-00612715

HAL Id: pastel-00612715

<https://pastel.hal.science/pastel-00612715>

Submitted on 30 Jul 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat de l'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité

PHYSIQUE

présentée par

M. Sylvain FOURMAUX

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Etude de la transition de phase ultrarapide solide/liquide
d'un semiconducteur par diffraction X femtoseconde

Soutenue publiquement le 22 Novembre 2002 devant le jury composé de

M. Hervé CAILLEAU	Université de Rennes	Rapporteur
Mme. Danièle HULIN	LOA Palaiseau	
M. Jean-Louis PICQUÉ	Commission Européenne	
	D. G. Recherche Bruxelles	
M. Jean-Paul POUGET	LPS Orsay	Rapporteur
M. Denis RAOUX	Synchrotron Soleil	Président
M. Antoine ROUSSE	LOA Palaiseau	

*Thèse préparée au Laboratoire d'Optique Appliquée UMR 7639
ENSTA - Ecole Polytechnique - CNRS*

A bulle mon poisson rouge,
qui jusqu'au bout m'a soutenu

Remerciements

Cette thèse présente les résultats d'un peu plus de trois années de recherche au Laboratoire d'Optique Appliquée. Merci à André Antonetti et à Danièle Hulin de m'y avoir accueilli et de m'avoir donné les moyens de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier les membres du jury :

- M. Denis Raoux qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.*
- M. Hervé Cailleau et M. Jean Paul Pouget qui ont accepté la lourde tâche de rapporteur.*
- M. Jean Louis Picqué pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.*

Je suis particulièrement reconnaissant à Mme. Danièle Hulin d'avoir accepté d'être ma directrice de thèse et pour ses remarques pertinentes sur l'ensemble de mon travail.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Antoine Rousse pour m'avoir fait participer à cette aventure scientifique et pour m'avoir fait découvrir la joie des expériences de nuit. Je le remercie pour son enthousiasme scientifique et la grande autonomie dont j'ai bénéficié durant ces trois années d'encadrement de ma thèse. Je voudrais également saluer sa patience infinie et l'attention constante qu'il a portée à la rédaction de ce manuscrit de thèse.

Je voudrais remercier Christian Rischel (The Royal Veterinary and Agricultural University, Danemark) et Ingo Uschmann (Friedrich Schiller University Jena, Allemagne) pour leur contribution à la réussite des expériences de diffraction X ultra-rapide de cette thèse.

Je remercie François Xavier Camescasse de m'avoir fait découvrir la batterie de l'Yvette ainsi que Emmanuel Peronne pour leurs conseils et les discussions nombreuses sur la physique des semiconducteurs. Merci également à Nicolas Jaouen (Laboratoire de Cristallographie de Grenoble) pour ses réponses à mes multiples questions naïves...

Je remercie enfin l'ensemble de la population de la batterie de l'Yvette qui a partagé mon quotidien jusqu'au terme de cette thèse.

En vrac et dans le désordre :

L'ensemble du groupe ELF (Elaboration de sources femtosecondes) pour la mise à disposition des installations laser. En particulier, Guy Hamoniaux pour sa compétence et pour avoir bien voulu optimiser le robinet à photons de la salle verte jusqu'à la fin de ma thèse ; Pascal Rousseau pour sa disponibilité à m'aider dans la jungle des systèmes électroniques ou informatiques de la salle verte.

Le groupe LPX (Laser Plasma rayons X) ancienne mouture dont a résulté une multitude de groupes dont les acronymes m'échappent totalement. En particulier, Georges Grillon pour ses compétences multiples, sa très grande disponibilité et sa caverne d'Ali Baba pour opticien en herbe. Je remercie Stéphane Sebban pour sa bonne humeur et pour avoir partagé avec nous les premières folles nuits d'expériences sur l'étude de la fusion non thermique dans l'InSb. Je tiens également à remercier Philippe Balcou ex chef de l'ex groupe LPX pour sa disponibilité à répondre à mes questions.

Le groupe optique non linéaire : Jean Etchepare pour sa lecture critique et attentive de mon manuscrit ; Olivier Albert pour avoir participé à la quête des phonons optiques sur un échantillon de quartz dans l'enthousiasme le plus total...

Le service informatique du LOA : Arnaud Chiron pour son aide à propos de mes multiples problèmes numériques et ses digressions informatiques ; Pierre Zaparucha pour ses débogages. Le service informatique de la batterie de l'Yvette : Alain Paris pour son aide précieux dans la compréhension du système au pingouin.

Le service de mécanique du LOA : Daniel Milly, Jean Lou Charles pour ses sucreries et les pièces de dernière minutes.

L'ensemble du secrétariat du LOA pour sa compétence et sa gentillesse : Cathy, Cécile, Dolores, Fadila, Nathalie et Octavie.

Mes voisins de bureau au gré de mes différents déménagements, collègues thésards, ex-thésards et autres qui font toute l'atmosphère de ce laboratoire : Serge, Jean-philippe, Thierry, Denis, Thomas et plus particulièrement Kim 'günther' Ta phuoc et son expérience d'ablation de filtre, Sven 'dieter' Fritzler la 'monney-pennie' du bureau, Romain Haroutunian pour son vocabulaire chatoyant et plein de surprise, Davide Boschetto à qui je souhaite bonne chance dans sa quête des oscillations magiques...

Je remercie enfin ma famille et mes amis qui m'ont supporté durant toute cette période et dans les moments difficiles.

Table des matières

1	Introduction	3
2	Principe de la technique de diffraction X femtoseconde	7
2.1	Principe de la technique	7
2.2	Le système X femtoseconde	9
2.2.1	Principe de la source X femtoseconde	10
2.2.2	Intérêt du rayonnement X $K\alpha$ par rapport aux autres sources X	19
2.2.3	Collection et focalisation des photons de la source X	24
2.3	Interprétation des expériences de diffraction X femtoseconde	27
2.3.1	Éléments de théorie de la diffraction X dans un milieu cristallin	27
2.3.2	Présentation du logiciel de simulation SpotX	36
3	Le mécanisme de fusion non thermique	39
3.1	Introduction	39
3.2	Etudes expérimentales de la fusion non thermique	43
3.3	Comparaison de la fusion non thermique avec la fusion thermique . .	47
3.4	Etudes théoriques de la fusion non thermique	48
3.5	Modélisation de l'interaction laser/semiconducteur dans l'antimoniure d'indium	53
3.5.1	Mécanismes d'excitation électronique	53
3.5.2	Modélisation de l'absorption	59
3.5.3	Mécanismes de relaxation électronique	69
3.6	Régime picoseconde	75
3.6.1	Cas d'une excitation picoseconde	75

3.6.2	Cas d'une excitation femtoseconde	78
3.6.3	Etude expérimentale de la contrainte en régime impulsionnel par diffraction X résolue en temps (résolution picoseconde) . .	79
3.6.4	Modélisation de la déformation du réseau en régime impulsionnel	80
4	Le système expérimental	89
4.1	Introduction	89
4.2	La chaîne laser femtoseconde	90
4.3	Le dispositif expérimental	94
4.3.1	Faisceau sonde X	94
4.3.2	Faisceau excitation	110
4.3.3	Faisceau sonde optique	117
4.3.4	Enceinte expérimentale	119
4.3.5	Contrôle de la résolution temporelle de l'expérience de diffrac- tion X femtoseconde	120
4.3.6	Procédures d'alignements spatiaux	122
4.3.7	Procédure d'acquisition des données	125
5	Résultats expérimentaux	129
5.1	Introduction	129
5.2	Mise en évidence de la transition de phase solide/liquide (régime femtoseconde)	130
5.2.1	Evolution de l'intensité de la sonde X en fonction du retard suivant l'excitation laser	130
5.2.2	Nature du mécanisme	135
5.3	Caractérisation expérimentale de la transition de phase solide/liquide en fonction de la fluence d'excitation	149
5.3.1	Maîtrise de la profondeur sondée au moyen d'échantillons d'InSb asymétrique	149
5.3.2	Caractérisation de la durée de la transition de phase dans l'InSb151	
5.3.3	Caractérisation de l'épaisseur de la couche liquide dans l'InSb	154
5.3.4	Caractérisation de la fusion non thermique sur des couches minces de tellure de cadmium	157

5.4	Comparaison des résultats expérimentaux avec les simulations	160
5.4.1	Seuil de déclenchement du mécanisme de fusion non thermique	160
5.4.2	Durée de la transition de phase	162
5.5	Conclusion sur l'expérience de fusion non thermique	169
5.6	Spectroscopie de phonons acoustiques (régime picoseconde)	170
5.6.1	Résultats expérimentaux obtenus aux temps longs	170
5.6.2	Détermination de la contrainte aux temps longs	176
6	Conclusion	183
I	Structure électronique d'un semiconducteur	185
II	Propriétés des échantillons semiconducteurs	191
II.1	Propriétés de l'Antimoniure d'Indium (InSb)	191
II.2	Propriétés du tellure de cadmium (CdTe)	195
III	Expériences de spectroscopie visible sur l'InSb	197
III.1	Présentation des expériences de spectroscopie optique	197
III.2	Détermination des paramètres de la modélisation	200
	Bibliographie	207

Note relative aux unités et aux constantes utilisées

Les unités du Système International sont utilisées tout au long de ce manuscrit. Deux exceptions sont toutefois faites :

- Les énergies des particules considérées sont exprimées en électron-volt (eV).
 $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.
- Par simplicité, la pression est donnée en bar car l’affichage des jauges équipant le dispositif expérimental est effectuée dans cette unité.
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

En physique ultrarapide on utilise fréquemment deux subdivisions de la seconde (s) :

- 1 femtoseconde (fs) = 10^{-15} s
- 1 picoseconde (ps) = 10^{-12} s

Il faut noter que tout le long de ce manuscrit, les termes *ultrarapide* ou *ultrabref*, s’appliquent à une durée d’une centaine de femtosecondes.

On rappelle la valeur des constantes suivantes :

- Charge de l’électron $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Masse de l’électron $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$.
- Constante de Planck (divisée par 2π) $\hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J.s} = 6,58 \times 10^{-16} \text{ eV.s}$.
- Vitesse de la lumière $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.
- Constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.
- Permittivité du vide $\epsilon_o = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} (\text{s}^2.\text{kg}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{C}^2)$.
- Nombre d’Avogadro $\aleph_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Rayon classique de l’électron $r_o = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o m_e c^2} = 2,815 \times 10^{-15} \text{ m}$.

CHAPITRE 1

Introduction

Le travail qui a été effectué durant cette thèse a permis d'observer et de caractériser la transformation d'un matériau solide en un liquide avec une résolution temporelle suffisamment brève pour pouvoir suivre directement le mouvement des atomes au cours de la réaction. Pour filmer une telle transition, il a fallu décomposer ces déplacements atomiques avec une précision de 100 femtosecondes. Cette expérience de physique de la matière condensée a été rendue possible par l'utilisation d'un flash de rayons X ultrabref produit par laser et utilisé pour sonder l'échantillon.

La possibilité de suivre des changements de structures atomiques à des échelles de temps de l'ordre de la centaine de femtosecondes est intéressante pour une large communauté scientifique, que ce soit en biologie, en chimie ou en physique. Cet intérêt multidisciplinaire s'explique par le fait que cette résolution ultime permet de contrôler la dynamique des positions atomiques lors de réactions élémentaires (dissociation, isomérisation, transfert de charges, désordre) qui sont à la base de processus telles que les premières étapes de la vision, la fixation de l'oxygène dans le sang, la transition de phase d'un solide.

Au début des années 80, des expériences de spectroscopie visible ultrarapide ont montré que l'existence d'un changement de la structure atomique en une échelle de temps aussi brève que quelques centaines de femtosecondes était possible [SYH83a]. Cependant, ces premières études ne permettent pas de mettre

en évidence de manière directe les réarrangements de la structure atomique [STBdL95] [SH96].

Le rayonnement X quant à lui, est un outil privilégié pour la détermination de la structure de la matière par des techniques de diffraction ou d'absorption. Une propriété remarquable de ce rayonnement est qu'il permet une détermination explicite de la position des atomes pour reconstituer la structure d'un matériau. De nombreuses installations de tailles importantes, tels que les synchrotrons, ont vu le jour à travers le monde pour utiliser ce rayonnement en physique, en biologie, en chimie et en médecine.

Aujourd'hui les efforts pour atteindre la résolution d'une centaine de femtosecondes par des techniques utilisant le rayonnement X s'intensifient comme en témoignent le nombre croissant d'articles, de conférences et de projets de développement de sources X ultrabrèves.

Les installations du type rayonnement synchrotron ne permettent pas d'obtenir une résolution temporelle suffisamment brève (celle-ci est limitée à plusieurs dizaines de picosecondes). De grands projets ont été lancés pour construire les instruments donnant accès à l'étude de ces mécanismes ultrarapides. Le laser à électrons libres dans le domaine du rayonnement X dur (FEL X) doit être opérationnel d'ici 8 à 10 ans, et apparaît comme un outil extraordinaire pour produire des flashes X de 100 femtosecondes. Les LINAC femtosecondes constituent une alternative, ils sont moins brillants que les FEL X mais ces projets devraient aboutir très prochainement.

Ces dernières années, l'amélioration des détecteurs X ultrarapides [RRG01] et l'émergence d'une nouvelle génération de sources X issues de l'interaction laser/plasma [BRG⁺97] [KCD⁺00] ou du couplage laser/rayonnement synchrotron [SCC⁺00] ont permis de s'approcher d'une résolution temporelle picoseconde. Celle-ci a rendu possible l'observation de la génération des phonons acoustiques dans des semiconducteurs [RPJG⁺99] [LKJ⁺00]. Ces sources ont également renouvelé l'intérêt des expériences de transition de phase induite par une impulsion laser, sans toutefois pouvoir atteindre une résolution sub-picoseconde [CSG⁺99] [LHL⁺98] [SCST⁺99].

Au Laboratoire d'Optique Appliquée, nous avons mis au point une technique de diffraction X résolue en temps d'impulsions X ultrarapides issues d'une source laser/plasma. En 1997, une expérience a été réalisée avec succès et a permis de démontrer, pour la première fois, la faisabilité de l'étude d'états atomiques transitoires avec une résolution sub-picoseconde [RRU⁺97]. L'objectif de la thèse s'inscrit dans la continuité de cette expérience de démonstration. Le travail présenté dans ce manuscrit consiste à réaliser la première utilisation de la technique de diffraction X résolue en temps avec une résolution temporelle inférieure à la picoseconde et appliquée à l'étude d'une transition de phase solide/liquide ultrarapide dans un semiconducteur : l'antimoniure d'indium (InSb).

La transformation *classique* d'un solide en liquide, c'est-à-dire le processus de fusion, peut être obtenue en chauffant le matériau solide. Les atomes, initialement au repos, se mettent alors à vibrer sous l'effet d'une agitation thermique croissante. Cette vibration des atomes autour de leur position d'équilibre devient tellement intense que l'arrangement ordonné des atomes dans le solide disparaît, provoquant sa fusion (à plusieurs centaines de degrés Kelvin).

Il existe cependant une voie plus rapide pour détruire l'ordre solide que ce processus de fusion, appelé thermique, qui s'établit sur une durée nécessairement plus longue que quelques périodes de vibration des atomes. Si dans un semiconducteur, une population suffisamment importante d'électrons, initialement liés aux atomes, est excitée brutalement par une impulsion laser ultrabrève dans la bande de conduction, des forces inter-atomiques répulsives peuvent apparaître et l'équilibre du système atomique est alors brutalement rompu. Sous l'action de telles forces, la vitesse acquise par les atomes est si importante qu'elle provoque la destruction de l'état solide en seulement quelques centaines de femtosecondes. Ce mécanisme de *fusion non-thermique* se produit en une durée bien inférieure au temps caractéristique nécessaire pour exciter les phonons associés aux vibrations thermiques.

C'est ce processus que nous avons caractérisé dans ce travail de thèse. Celui-ci représente la première étude avec le rayonnement X d'un changement de structure ultrarapide.

Le mécanisme de fusion non thermique a été étudié par spectroscopie optique principalement dans le silicium et l'arséniure de gallium. C'est également sur ces deux matériaux qu'ont porté la plupart des travaux effectués sur l'excitation à très haute densité électronique d'un semiconducteur par une impulsion laser. Dans le cadre de cette thèse, l'étude de l'InSb s'est principalement imposée par le fait que seul celui-ci possède une réflexion de Bragg accessible par le rayonnement X $K\alpha$ de notre source laser/plasma. Il s'est avéré qu'un tel choix a compliqué le travail d'interprétation car peu de données sont disponibles sur ce matériau par rapport au silicium et à l'arséniure de gallium notamment à haute densité électronique. Cette difficulté nous a amené à mettre en œuvre des expériences de spectroscopie optique pour déterminer les paramètres nécessaires à nos modélisations.

Organisation du manuscrit :

Le **chapitre 2** présente le principe de la technique de diffraction X femtoseconde. Celle-ci est similaire à une expérience de spectroscopie visible ultrarapide, le faisceau sonde utilisé étant cette fois-ci une impulsion X femtoseconde. Nous détaillerons dans ce chapitre comment produire un flash X d'une durée de 100 fs par interaction d'une impulsion laser femtoseconde intense avec une cible solide. L'interprétation de l'évolution du signal de diffraction X effectuée

lors des expériences est relativement simple. Nous présenterons des éléments de diffraction X ainsi que le logiciel Spot X qui permettra de simuler le signal X diffracté par l'échantillon étudié.

Le **chapitre 3** est consacré à la présentation du mécanisme de fusion non thermique. Une forte excitation électronique générée par une impulsion laser femtoseconde dans un échantillon semiconducteur produit une transition de phase solide/liquide ultrarapide. Les études expérimentales par spectroscopie visible et les études théoriques utilisant des modèles numériques seront présentées. La densité électronique générée par l'impulsion laser joue un rôle prépondérant dans le mécanisme ; pour l'estimer nous réaliserons une modélisation simple de l'interaction d'une impulsion laser avec un échantillon semiconducteur. La dernière partie du chapitre décrit les mécanismes se produisant pour des temps supérieurs à la picoseconde après l'excitation laser. Nous montrerons comment les modéliser simplement.

Le **chapitre 4** décrit la mise en oeuvre expérimentale de la technique de diffraction X ultrarapide. La chaîne laser, le dispositif expérimental : source X, cristal de focalisation X et détecteur seront détaillés.

Le **chapitre 5** présente l'ensemble des résultats expérimentaux qui ont été obtenus lors de ce travail de thèse. Tout d'abord il est consacré au régime temporel inférieur à la picoseconde qui constitue l'essentiel de ce travail de thèse. Nos expériences permettront de mettre en évidence l'existence d'un mécanisme de fusion non thermique. Nous effectuerons ensuite une caractérisation précise de sa durée et de l'épaisseur du film liquide formé à la surface de l'échantillon en fonction de la fluence laser d'excitation. Nous comparerons ensuite nos résultats expérimentaux avec les modélisations numériques afin de confirmer la valeur du seuil de déclenchement du mécanisme, et nous discuterons l'évolution de la durée de la transition de phase ultrarapide.

La dernière partie de ce chapitre présente les résultats obtenus pour un régime temporel supérieur à la picoseconde. Nous déterminerons la contrainte et la température de l'échantillon suite au dépôt de l'énergie laser à la surface de l'échantillon.

Nous présenterons finalement les conclusions et les perspectives de ce travail.

Annexes :

Trois annexes complètent ce manuscrit. L'annexe I présente des éléments de physique des semiconducteurs et en particulier la structure de bande de l'InSb. L'annexe II regroupe l'ensemble des caractéristiques des échantillons d'antimoniure d'indium et de tellure de cadmium qui ont été utilisées lors des calculs de modélisation. L'annexe III décrit les expériences de spectroscopie optique que nous avons effectué sur l'InSb et présente les résultats qui permettent de déterminer les paramètres nécessaires aux simulations.

CHAPITRE 2

Principe de la technique de diffraction X femtoseconde

2.1 PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Pour résoudre temporellement et spatialement le mécanisme de fusion non thermique, il faut un outil capable de suivre des déplacements atomiques inférieurs à un Angström et une résolution temporelle d'une centaine de femtosecondes.

La technique de diffraction X femtoseconde permet de répondre à ces exigences. Son principe est le suivant : une perturbation étant appliquée à un échantillon, une sonde (flash de rayonnement X) permet de suivre, avec une résolution d'une centaine de femtosecondes, l'évolution en direction et en amplitude du signal X diffracté par l'échantillon pour différents retards entre la perturbation et le faisceau sonde X.

Cette technique est de type pompe-sonde. La pompe (ou excitation) est la perturbation qui doit être d'une durée inférieure à la réaction que l'on souhaite initier (impulsion laser infrarouge femtoseconde). La sonde est une impulsion X, sa longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques, ce qui permet d'obtenir des informations sur les déplacements atomiques et leur relaxation vers l'équilibre.

Deux méthodes sont possibles pour accéder aux informations résolues en temps [RRG01]. Elles sont présentées sur la figure 2.1.

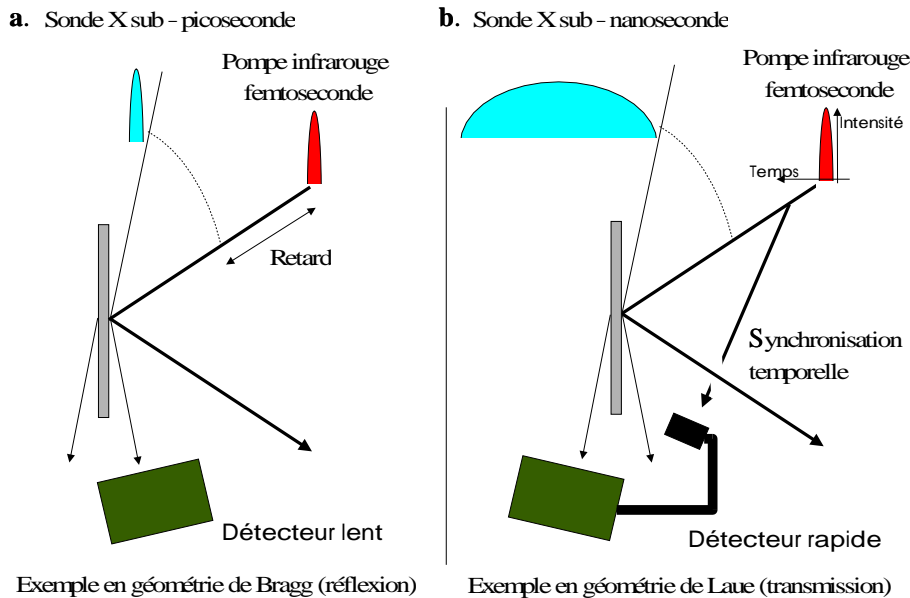


Figure 2.1 Méthodes pour la réalisation des expériences de diffraction X ultrarapide : **a.** sonde courte, détecteur sans résolution temporelle et **b.** sonde longue, détecteur avec une résolution temporelle de quelques centaines de femtosecondes à quelques picosecondes. Les expériences peuvent être réalisées en transmission (géométrie de Laue) ou en réflexion (géométrie de Bragg). Dans un cristal, la direction de diffraction correspond à l'orientation des plans atomiques.

La première méthode est illustrée par le schéma **b** de la figure 2.1. La pompe est une impulsion laser femtoseconde et la sonde est une impulsion X longue (par rapport à 100 fs qui est la résolution que l'on souhaite obtenir), de durée picoseconde (rayonnement synchrotron par exemple). Le signal de diffraction X est observé à l'aide d'un détecteur qui permet d'accéder à la résolution temporelle. Les caméras à balayage de fente (streak camera), par exemple, possèdent une résolution inférieure à la picoseconde [Rou99]. Ce type de détecteur utilise une photocathode sur laquelle le signal X est converti en un faisceau d'électrons qui est ensuite accéléré à quelques dizaines de keV et dévié par un champ électrostatique généré par une rampe de tension. En un tir, on obtient toute la dynamique temporelle de la réaction (limitée à la durée de la sonde). Selon l'énergie, ce type de détecteur permet d'atteindre une résolution temporelle de 300 fs à 500 fs sur un seul tir.

La difficulté de la synchronisation de l'excitation laser par rapport au déclenchement de la caméra streak fait qu'il existe une incertitude temporelle d'un tir sur l'autre (jitter) qui limite la résolution de cette technique à quelques picosecondes. Cette résolution est insuffisante pour observer une réaction dont la dynamique temporelle est inférieure à une picoseconde.

Nous avons utilisé la méthode qui est illustrée sur la figure 2.1 par le schéma a. La pompe est une impulsion laser femtoseconde et la sonde est un flash X d'une durée de 100 fs. Le signal diffracté est observé à l'aide d'un détecteur sans résolution temporelle (une caméra CCD X par exemple). La durée de la sonde X est suffisamment courte pour pouvoir fixer une image statique, à la manière d'un cliché photographique, du signal X diffracté lors de son évolution. En réalisant cette opération pour différents intervalles temporels entre l'excitation laser infrarouge et le flash X, on obtient le film de l'évolution du signal X depuis la perturbation de l'échantillon jusqu'à sa relaxation vers l'équilibre. Dans cette méthode c'est la durée temporelle de la sonde X qui fixe la résolution temporelle dont on dispose.

Le flash X est produit par interaction d'un faisceau laser femtoseconde intense avec une cible solide. La durée de l'impulsion X ainsi générée est d'une centaine de femtosecondes.

Cette source X produite par interaction laser/plasma présente un grand intérêt dans le domaine de la science du rayonnement X ultrarapide. En effet, le problème de la synchronisation de l'excitation laser avec la sonde X n'existe pas par construction, puisque le même système laser permet de disposer à la fois de l'impulsion laser pour effectuer l'excitation de l'échantillon, et de l'impulsion laser pour produire la sonde X. Le retard temporel entre la sonde et la pompe est fixé par la différence de chemin optique entre les deux faisceaux, celle-ci est identique d'un tir sur l'autre et la synchronisation est parfaite.

Cette propriété de notre technique la rend unique actuellement pour atteindre une résolution temporelle inférieure à la picoseconde.

La diffraction X femtoseconde est une technique nouvelle. Ce chapitre est consacré à sa description. Il inclut une description des caractéristiques du système X femtoseconde et des mécanismes physiques expliquant la production du flash X ultrarapide (rayonnement X $K\alpha$). Je soulignerai l'intérêt de la source X femtoseconde, en particulier par rapport aux diverses sources de rayonnement X existantes.

Un rappel élémentaire de la théorie de la diffraction X est effectué afin de comprendre quelles sont les données accessibles à l'aide de la technique de diffraction X femtoseconde en réflexion (géométrie de Bragg). Enfin, le logiciel SpotX sera présenté. Il permet de simuler l'évolution spatiale du flash X depuis sa production jusqu'à sa détection.

2.2 LE SYSTÈME X FEMTOSECONDE

Le système X femtoseconde désigne les différents éléments utilisés dans une expérience de diffraction X femtoseconde. Ces différentes composantes sont les suivantes (figure 2.2) :

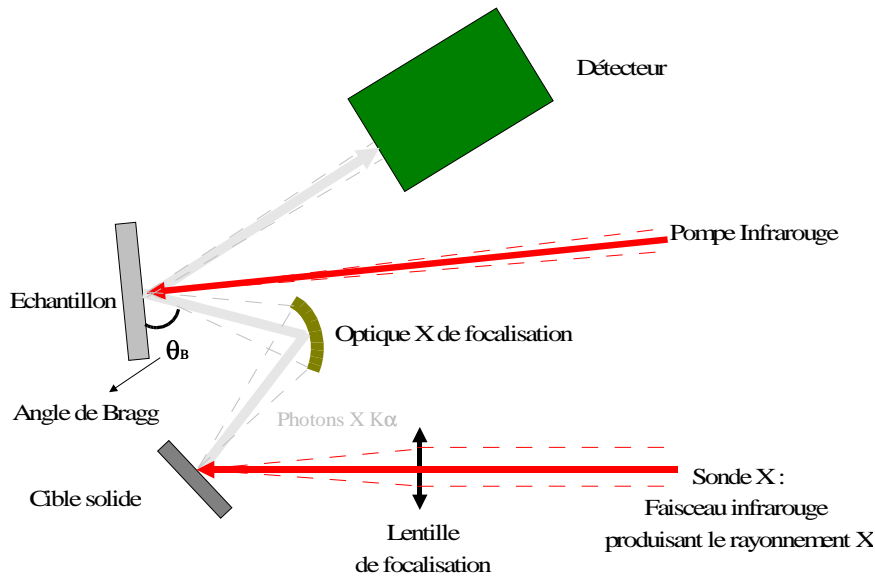


Figure 2.2 Schéma du système X femtoseconde : le **faisceau laser infrarouge** est focalisé sur une **cible solide** ; les photons X sont émis de manière isotrope ; ils sont collectés et focalisés par **une optique X** sur l'échantillon. Les photons X sont diffractés par l'échantillon qui est simultanément excité par le laser infrarouge. Enfin, les photons sont collectés par **un détecteur** plan à deux dimensions.

- Laser femtoseconde intense.
- Cible solide qui constitue la source de photons X.
- Optique X de focalisation qui permet d'augmenter la densité de photons X sur l'échantillon.
- Détecteur.

Dans ce qui suit, je vais détailler le fonctionnement de la source X et justifier l'utilisation d'une optique X pour la mise en œuvre de la diffraction X femtoseconde. La description des caractéristiques du système laser, de l'optique X de focalisation et du détecteur sont effectués dans le chapitre 4 qui est consacré au dispositif expérimental.

2.2.1 Principe de la source X femtoseconde

La source laser/plasma fonctionne sur le même principe qu'un tube à rayons X, à ceci près que la durée de l'impulsion X est femtoseconde. Le principe de ce **tube X femtoseconde** est illustré sur la figure 2.3.

Le laser est focalisé sur une cible solide et produit un plasma au sein duquel

des électrons rapides (plus de 10 keV) sont accélérés. Ces électrons pénètrent dans le volume de la cible et génèrent du rayonnement X $K\alpha$.

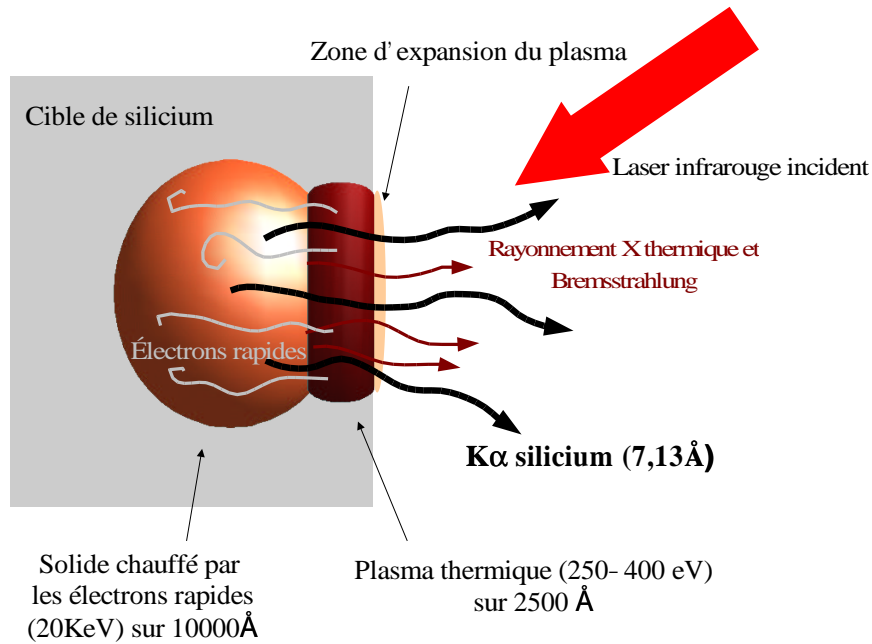


Figure 2.3 Production de rayonnement X par interaction laser/plasma avec une cible de silicium. Le laser infrarouge incident génère des électrons énergétiques qui diffusent dans le volume du solide et produisent du rayonnement X $K\alpha$.

Le principe, la caractérisation et l'optimisation du rayonnement X $K\alpha$ ont été étudiés dans le cadre de deux thèses soutenues au LULI/LOA : celle d'Antoine Rousse [Rou94], puis celle de Serena Bastiani [Bas98].

2.2.1a Le plasma

Le laser femtoseconde est focalisé sur la cible solide avec une intensité de l'ordre de 10^{17} W.cm⁻². L'amplitude du champ électrique est suffisante pour ioniser fortement les atomes et former un plasma.

Le laser se propage dans le plasma jusqu'à la densité électronique critique N_c (incidence normale) pour laquelle la fréquence laser est égale à la fréquence plasma électronique $\omega_{pe} = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$ où N_e désigne la densité électronique, e la charge de l'électron, m_e la masse de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide.

Au delà de cette densité critique, le champ électrique du laser devient évanescent (figure 2.4). L'épaisseur de peau est alors définie par la profondeur de pénétration du champ électrique du laser : $L_{peau} = \frac{c}{\omega_{pe}}$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Du fait du gradient de densité électronique très élevé, l'absorption est collisionnelle dans l'épaisseur de peau. L'énergie laser est absorbée par l'intermédiaire des collisions des électrons, accélérés dans le champ laser, avec les ions. Dans l'épaisseur de peau la température est de quelques centaines d'eV. Derrière celle-ci se trouve une zone du plasma appelée zone de conduction thermique, qui correspond au solide chauffé par la diffusion des électrons thermiques du plasma.

2.2.1b Production des électrons rapides

L'absorption résonante est le mécanisme responsable de la production des électrons énergétiques (plus de 10 keV) qui sont à l'origine du rayonnement X femtoseconde [Den57] [Gin61].

C'est un processus dans lequel l'onde électromagnétique incidente est partiellement convertie, à la densité critique, en une onde électrostatique. Il n'est possible qu'en polarisation P (champ électrique dans le plan d'incidence) pour laquelle l'onde possède une composante non nulle selon la direction du gradient de densité électronique. Dans le plasma le point de rebroussement de l'onde se situe à la densité $N_c \cdot \cos^2(\theta)$, avec θ l'angle d'incidence (figure 2.4). Le champ pénètre jusqu'à la densité critique sous la forme d'une onde évanescente (effet tunnel) et il peut exciter de manière résonante les électrons du plasma.

2.2.1c Emission du rayonnement X femtoseconde

Les électrons rapides pénètrent en profondeur dans la cible et ionisent principalement les électrons de la couche K des atomes du solide. Par photo-émission, des photons X, correspondant à la raie $K\alpha$ du matériau, sont émis. Ce processus est illustré par le schéma de la figure 2.5. Le rayonnement $K\alpha$ est isotrope et incohérent.

Un mécanisme de recombinaison non radiatif est en compétition avec ce processus radiatif : l'effet Auger ; ce qui limite l'efficacité de conversion de l'énergie électronique en photons X $K\alpha$. L'effet Auger est prépondérant dans les matériaux à faible charge électronique Z (probabilité de 95% pour le silicium par exemple) [Bas98].

La **durée de l'impulsion X $K\alpha$** est cruciale pour la technique de diffraction X femtoseconde. Elle est fixée par les paramètres suivants :

- L'intervalle de temps durant lequel les électrons rapides sont créés par le laser femtoseconde. Les électrons rapides sont créés par absorption résonante qui est un mécanisme non linéaire. Ils sont produits durant un intervalle de temps similaire ou inférieur à la durée de l'impulsion laser (120 fs) [Bas98].

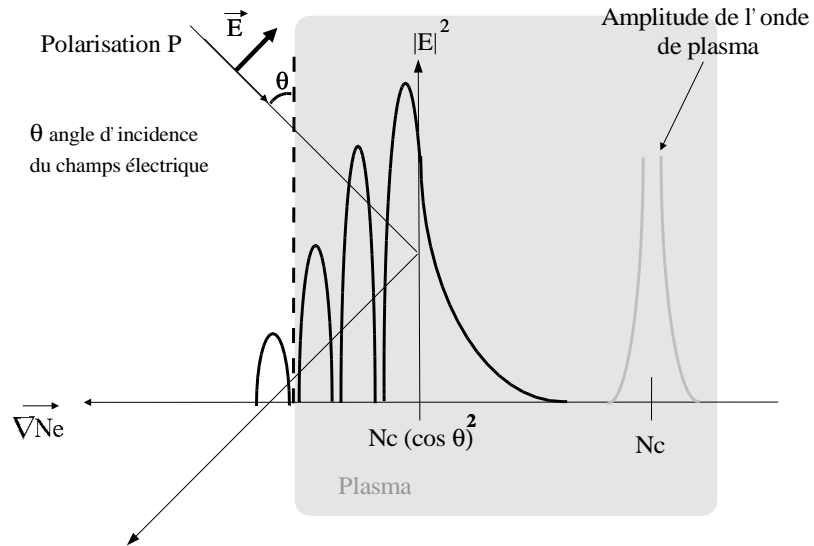


Figure 2.4 Absorption résonante en polarisation P. Intensité du champ électrique et de l'onde de plasma dans le solide. La norme au carré de l'amplitude de l'onde incidente augmente lorsque l'on se rapproche de la condition de résonance pour une densité électronique $N_c \cos^2(\theta)$. La norme de l'onde de plasma électronique est maximale au point de résonance pour une densité électronique égale à la densité critique N_c .

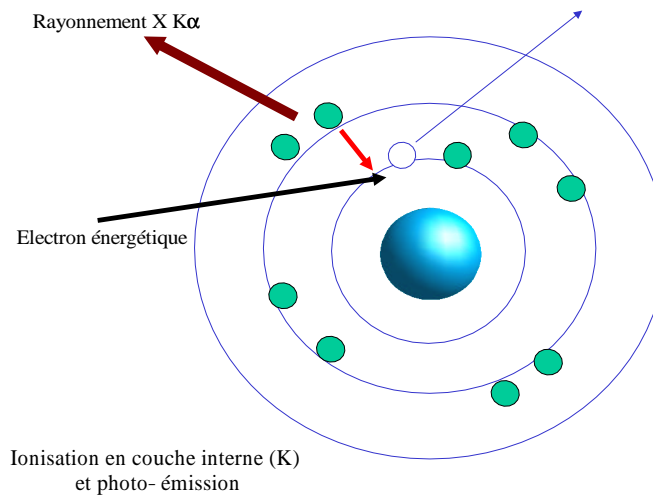


Figure 2.5 Ionisation d'un atome par un électron rapide et émission d'un photon X $K\alpha$.

- Le temps mis par les électrons rapides pour perdre leur énergie dans la cible solide. Il est d'autant plus important que l'énergie des électrons est élevée. Cette dernière est fixée par l'intensité de l'impulsion laser incidente (voir équation 2.2). Par exemple, pour des électrons de 20 keV la durée totale nécessaire aux électrons pour perdre leur énergie est de 75 fs dans le silicium [Rou94].
- La durée du mécanisme de photo-émission qui est négligeable (quelques femtosecondes).

La durée du rayonnement X $K\alpha$ est fonction du matériau utilisé. Elle est estimée être de l'ordre de 100 fs dans le silicium [Bas98] [RGUF00] [FMU⁺01a].

2.2.1d Spectre d'émission de la source laser/plasma

Le spectre d'émission de la source laser/plasma pour une cible de silicium est indiqué sur la figure 2.6 [Rou94]. C'est un spectre de raies.

La région de plus courte longueur d'onde du spectre est celle de l'émission du plasma thermique. Ces raies correspondent aux recombinaisons radiatives pour les différents états de charge des ions. La durée d'émission est limitée par le temps de refroidissement du plasma, soit quelques picosecondes.

La zone de plus longue longueur d'onde est celle de l'émission due aux électrons rapides (suprathermique). Les différentes raies correspondent à l'émission $K\alpha$ provenant des ions qui possèdent des états de charge différents.

Le pic d'intensité maximum correspond au rayonnement X $K\alpha$ du silicium froid (atome non ionisé). Le rayonnement $K\alpha$ est monochromatique et son spectre est très fin. Par exemple, pour du silicium la largeur spectrale mesurée par un spectromètre de Van Hamos est $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10^{-4}$. On peut remarquer que la raie $K\alpha$ est composée de deux raies : les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ qui ne sont pas résolues spectralement car leur énergie respectives sont proches (1739,98 eV et 1739,38 eV respectivement).

L'énergie de la raie $K\alpha$ est caractéristique du matériau utilisé (seuil d'ionisation de la couche K) lors de l'interaction laser matière. L'énergie des photons X $K\alpha$ est comprise entre 1,48 keV et 8 keV selon la cible (table 2.1).

aluminium	1,48 keV	8,38 Å
silicium	1,74 keV	7,13 Å
titane	4,5 keV	2,75 Å
fer	6,4 keV	1,94 Å
cuivre	8 keV	1,55 Å

Table 2.1 Energie et longueur d'onde du rayonnement X $K\alpha$ pour différents matériaux

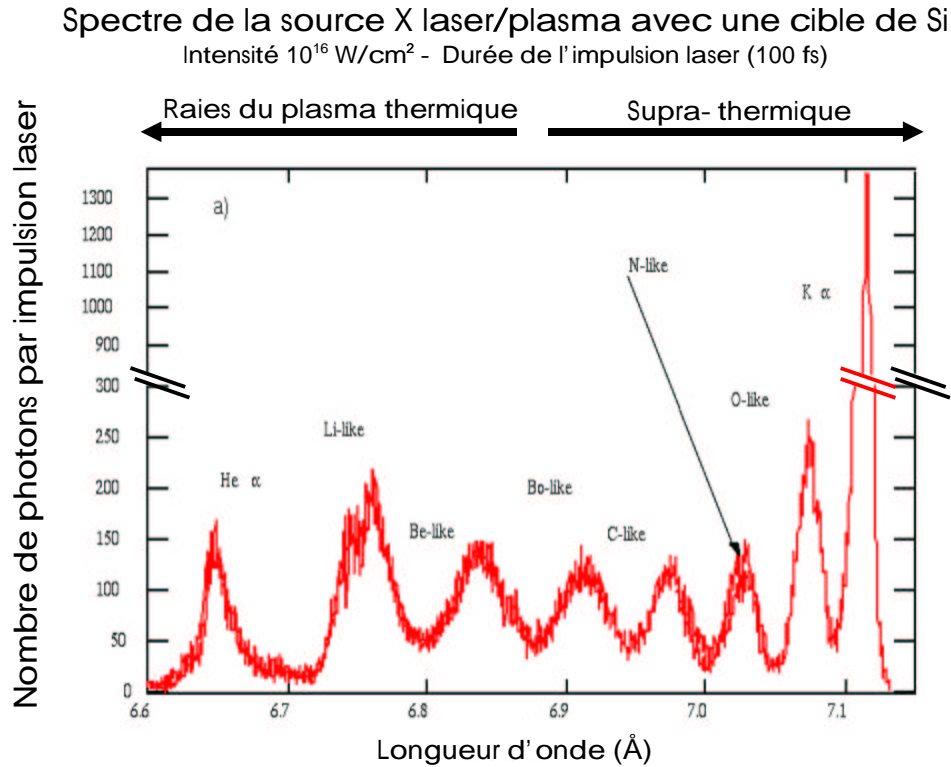


Figure 2.6 Spectre d'émission de la source X laser/ plasma avec une cible de silicium. Il comprend les raies de recombinaison thermique du plasma et les raies suprathermiques $K\alpha$ issues des ions présentant différents états de charge [Bas98].

Le rayonnement $K\alpha$ n'est pas le seul rayonnement X produit par les électrons rapides. Par collision avec les ions, ils produisent du rayonnement Bremsstrahlung (interaction d'un électron avec le champ électrique d'un noyau atomique). Ce mécanisme est d'autant plus important que la charge électronique du matériau considéré est élevée. Le rayonnement Bremsstrahlung est caractérisé par un spectre continu dont la durée est limitée par le refroidissement des électrons rapides dans la cible. Ce mécanisme génère des photons X durs (jusqu'à plusieurs centaines de keV) produits par les électrons très énergétiques situés dans la queue de la fonction de distribution. La durée de ce rayonnement peut atteindre plusieurs centaines de picosecondes.

Le rayonnement X $K\alpha$ est le seul à avoir une durée assez courte pour permettre de mettre en œuvre la technique de diffraction X femtoseconde. Il faut ainsi pouvoir sélectionner en énergie ce rayonnement et vérifier que les autres rayonnements contenus dans la bande spectrale correspondante ont une intensité plus faible.

Dans la bande spectrale de la raie $K\alpha$, le rayonnement issu du refroidissement du plasma est négligeable car il est plus faible de trois ordres de grandeur

Comparaison de l'émission X dû au rayonnement Bremsstrahlung avec la raie $K\alpha$

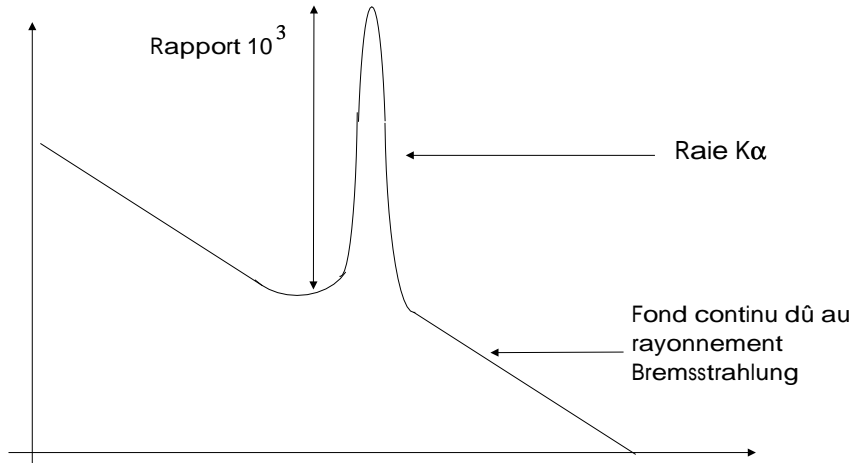


Figure 2.7 Représentation schématique du rayonnement $K\alpha$ par rapport au rayonnement Bremsstrahlung dans le cas d'une cible de silicium (non visible sur le spectre de la figure 2.6).

[Bas98].

Le rayonnement Bremsstrahlung est négligeable si la cible possède une charge électronique peu élevée. C'est le cas du silicium, par exemple, pour lequel il existe trois ordres de grandeurs de différence entre le fond continu Bremsstrahlung et le pic $K\alpha$ (schéma de la figure 2.7) [Rou94].

2.2.1e Optimisation du rayonnement X $K\alpha$

Le nombre de photons X $K\alpha$ a été optimisé [Bas98]. Afin d'augmenter l'énergie laser absorbée et transférée aux électrons rapides, il est nécessaire de favoriser le processus d'absorption résonante. L'absorption résonante est maximale lorsque la relation suivante est satisfaite [BRG⁺97] :

$$\left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)^{1/3} \sin \theta = 0.8 \quad (2.1)$$

avec $L = \frac{1}{N_e \frac{dN_e}{dz}}$ la longueur du gradient électronique (N_e est la densité électronique et z est la direction normale à la surface), λ la longueur d'onde du laser incident et θ l'angle d'incidence du faisceau laser. L'optimisation de l'absorption résonante dépend de deux paramètres : l'angle d'incidence du

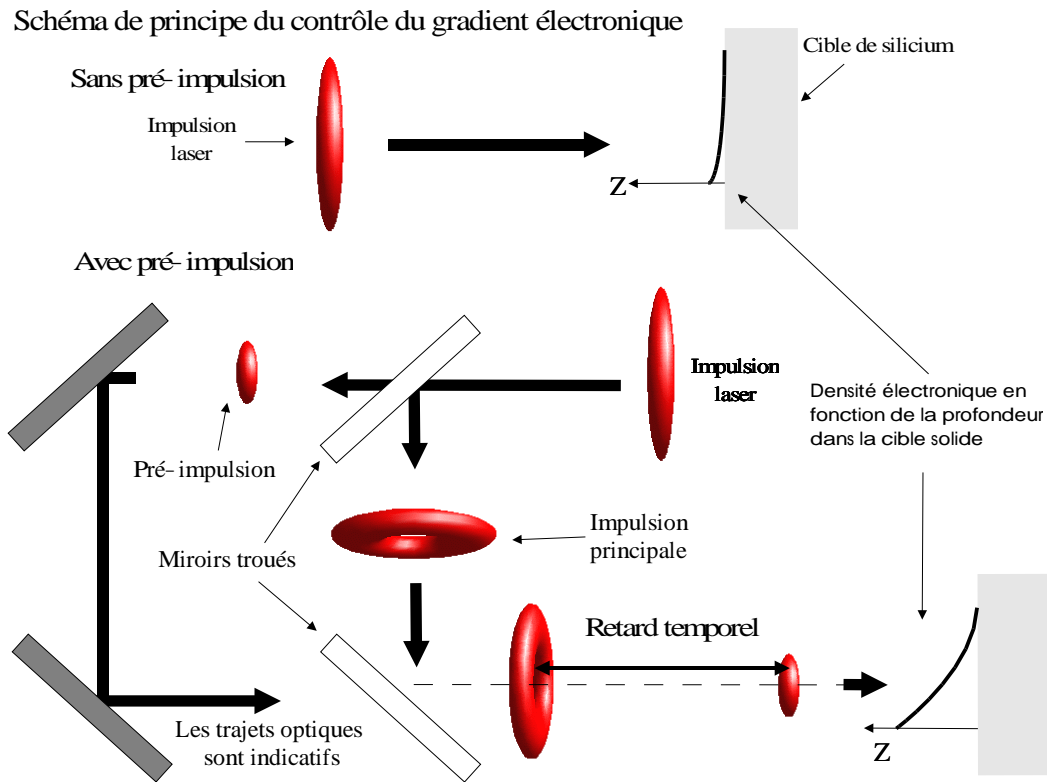


Figure 2.8 Schéma de principe du système double impulsion.

faisceau laser et la longueur du gradient de densité électronique du plasma (équation 2.1).

Le premier paramètre, le gradient de densité électronique du plasma, est contrôlé en utilisant une pré-impulsion formée à partir de l'impulsion principale suivant le principe indiqué sur la figure 2.8. Cette pré-impulsion est focalisée sur la cible solide avant l'arrivée de l'impulsion laser (impulsion principale) qui produit le rayonnement X. Cette première impulsion forme un plasma. Lorsque l'impulsion principale est focalisée sur la cible, elle interagit avec un plasma plus ou moins détendu en fonction du retard séparant les deux impulsions laser. On fixe le retard temporel entre les deux impulsions de manière à obtenir un gradient de densité électronique qui optimise l'absorption de l'énergie laser et la production du rayonnement X $K\alpha$. Cette méthode permet d'augmenter le nombre de photons X $K\alpha$ par un facteur 6 à 7 avec une cible de silicium [Bas98].

Le second paramètre est l'angle d'incidence du faisceau laser sur la cible. Il est de 45° pour une cible de silicium.

L'intensité du faisceau laser incident influe également sur le nombre de photons X produits. L'énergie des électrons rapides augmente pour une intensité

croissante de l'impulsion laser incidente [Rou94]. Le nombre de collisions et d'ionisations en couche interne devient plus important et le nombre de photons X émis s'accroît.

Dans le cadre de la diffraction X femtoseconde, la durée de l'impulsion X doit cependant rester autour de 100 fs. Ce critère limite l'énergie des électrons rapides qui peut être utilisée (contrôle du temps de dépôt de l'énergie des électrons rapides dans la cible).

L'évolution de l'énergie des électrons rapides en fonction de l'intensité laser incidente a été calculée à l'aide de simulations [EK78]. Par exemple, pour $I\lambda^2$ ($\text{W}\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$) compris entre 5.10^{14} et 10^{17} , la fonction de distribution des électrons rapides peut être décrite par une maxwellienne caractérisée par une température T_h . On considère que l'absorption est résonante et la polarisation P. Pour une incidence de 24° , on trouve :

$$T_{h,keV} \approx 20(I_{10^{16}\text{W/cm}^2}\lambda_{\mu\text{m}}^2)^{0,39}(T_{e,keV})^{0,25} \quad (2.2)$$

où T_e est la température des électrons du plasma thermique.

Pour choisir l'intensité laser optimale il faut donc réaliser un compromis entre la durée du rayonnement X souhaitée et le nombre de photons X produits.

L'ensemble des paramètres dont dépendent les caractéristiques de la source X $K\alpha$ est indiqué sur la table 2.2.

Energie des électrons	Intensité laser
Flux crête du rayonnement X $K\alpha$	Gradient de densité électronique Polarisation du laser Angle d'incidence (laser/cible) Energie du laser
Energie des photons X	Z de la cible solide
Flux moyen du rayonnement X $K\alpha$	Taux de répétition du laser

Table 2.2 Paramètres fixant les caractéristiques de la source X $K\alpha$

Tous ces paramètres ont été optimisés dans la configuration actuelle de l'expérience, cependant deux d'entre eux peuvent être améliorés : le flux crête et le flux moyen.

Le flux crête du rayonnement X peut être augmenté en utilisant une impulsion laser avec une énergie plus importante tout en restant à intensité constante. Cela revient à augmenter la taille de la tache focale laser sur la cible et le volume d'interaction laser/plasma. Le nombre d'atomes émetteurs est augmenté ainsi que la quantité de photons X émis.

L'augmentation du flux moyen du rayonnement X peut être obtenue en utilisant une source X avec une cadence de répétition plus élevée (dans notre configuration la cadence de répétition du laser est de 10 Hz). L'utilisation d'une chaîne laser fonctionnant au kHz permettrait de gagner deux ordres de grandeur.

2.2.1f Caractéristiques de la source X

Les caractéristiques de la source X $K\alpha$ sont résumées sur la table 2.3.

Durée de l'impulsion X similaire à celle de l'impulsion laser : 100 fs
Energie de 1,48 à 8 keV
Emission isotrope : 2π stéradians
Monochromatique : $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10^{-4}$
Incohérente
Cadence de répétition fixée par le laser : 10 Hz

Table 2.3 Résumé des caractéristiques de la source X $K\alpha$

2.2.2 Intérêt du rayonnement X $K\alpha$ par rapport aux autres sources X

Les progrès technologiques réalisés dans le domaine des systèmes laser de puissance ont permis à de nombreux laboratoires de s'équiper en systèmes relativement compacts et peu onéreux par rapport à de grands équipements comme les synchrotrons. Ces systèmes laser ont permis de développer toute une série de sources secondaires laser/plasma dans le domaine X-UV : laser X-UV [Seb97], harmoniques [Har01], rayonnement X thermique produit par un plasma [KCD⁺00]. C'est dans ce contexte qu'a été développée la source X $K\alpha$. C'est la seule source X disponible actuellement dans cette gamme de longueur d'onde dont la durée temporelle est de l'ordre d'une centaine de femtosecondes.

Les sources X susceptibles de produire des impulsions X courtes d'énergie supérieure au keV ont, soit des performances plus limitées au niveau résolution temporelle, soit sont en cours d'étude et leur développement n'est pas suffisant pour pouvoir effectuer des expériences d'applications.

Les caractéristiques, en terme de brillance en fonction de l'énergie, des différentes sources X dont il est question dans cette partie sont indiquées dans le schéma de la figure 2.9. La brillance spectrale est calculée en photons/(100 fs mrad² mm² 0,1% largeur spectrale). Le nombre de photons pris en compte est le nombre de photons réellement émis en 100 fs, les chiffres indiqués diffèrent donc des valeurs utilisées usuellement (brillance crête ou brillance moyenne).

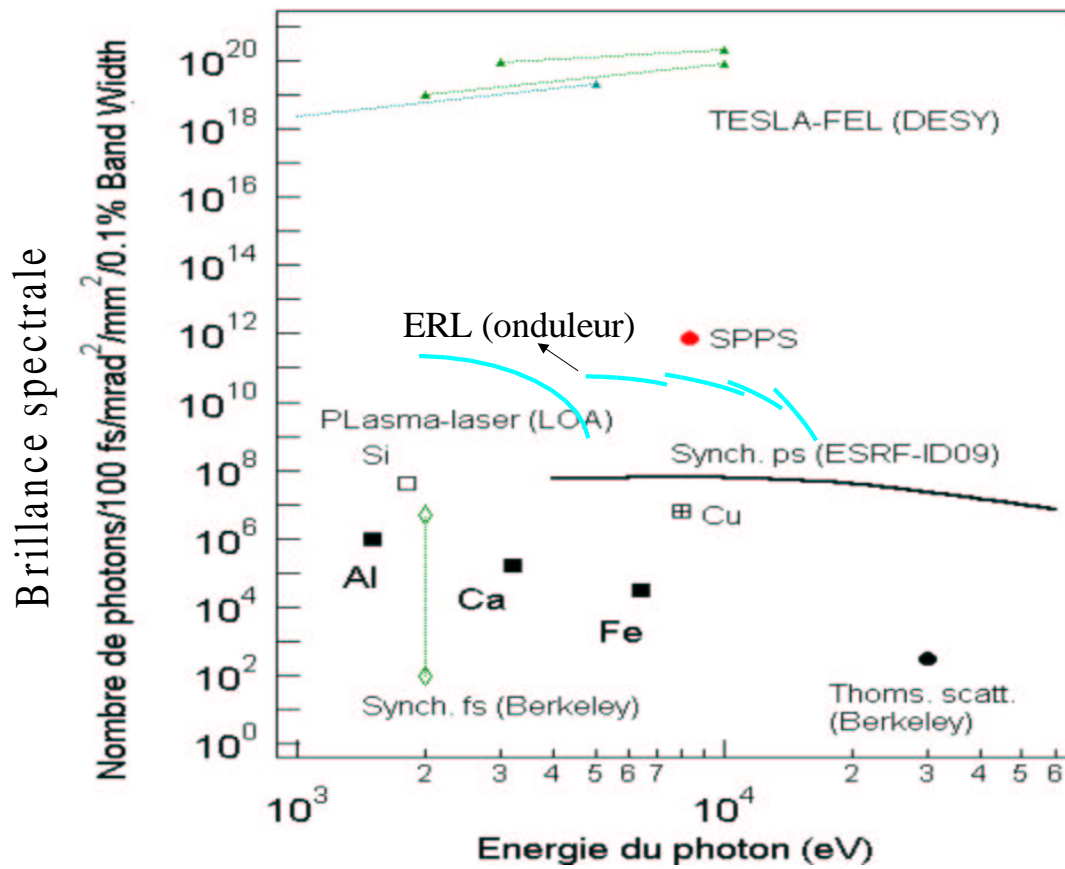


Figure 2.9 Brillance spectrale pour différentes sources X [RRG01].

La brillance de la source X $K\alpha$ est indiquée sur la figure 2.9 pour différents matériaux : cuivre (Cu), silicium (Si), aluminium (Al), calcium (Ca) et fer (Fe).

Au niveau international plusieurs équipes utilisent également le rayonnement $K\alpha$ issu de l'interaction laser/plasma.

En Allemagne le groupe du professeur von der Linde à l'Université d'Essen [STBD⁺01] et le groupe du professeur Foster à l'Université de Jena [FMU⁺01a] utilisent une géométrie expérimentale identique avec une optique X de focalisation (cibles de titane et de silicium respectivement). Leurs performances sont similaires aux nôtres.

Aux Etats-Unis, à l'Université de San Diego en Californie (UCSD), aucune optique de focalisation n'est utilisée dans le dispositif expérimental (similaire au cas 3. de la figure 2.10 avec une cible de cuivre). La résolution temporelle des courbes publiées est limitée à quelques picosecondes [RPJG⁺99].

2.2.2a Techniques synchrotron

Le **rayonnement synchrotron** est émis par des particules chargées relativistes (accélérées au préalable dans un LINAC) se propageant dans un anneau de stockage. Dans les installations actuelles, dites de troisième génération, le rayonnement peut être émis dans un aimant de courbure (accélération radiale) ou dans un élément d'insertion situé sur une section droite de l'anneau de stockage : wiglers ou onduleurs (trajectoires oscillantes créées par une succession d'aimants permanents). Ces éléments conditionnent les caractéristiques du rayonnement des lignes de lumière [Rao93]. L'utilisation de particules relativistes permet d'obtenir un rayonnement faiblement divergent et polychromatique.

Sur la figure 2.9, la brillance du rayonnement synchrotron a été représentée par un trait gras en fonction de son spectre d'énergie. Par exemple, une ligne de lumière de l'ERSF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble dispose d'impulsions X d'une durée de 150 ps pour un courant d'électrons de 15 mA. Le rayonnement X émis lors de la propagation du paquet d'électrons dans le wigler présente un spectre très large autour de 10 keV.

Le rayonnement synchrotron doit être considéré comme une source X longue ayant une résolution sub-nanoseconde associée à un nombre de photons élevé par impulsion : de l'ordre de 10^{11} photons par tir disponibles sur l'échantillon. Afin d'augmenter la résolution temporelle, des systèmes expérimentaux complets synchronisés sur une excitation laser et une caméra à balayage de fente ont été réalisés à l'ERSF ou bien à l'ALS (Advanced Light Source) à Berkeley [RRG01]. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'enregistrer toute l'évolution temporelle de la réaction [LKJ⁺00]. L'inconvénient est la résolution temporelle, qui reste limitée à quelques picosecondes et la très faible efficacité de ce type de détecteur.

Une nouvelle technique expérimentale permet de générer du rayonnement X femtoseconde à partir du paquet d'électrons circulant dans un anneau de stockage synchrotron (**technique de découpage laser du paquet d'électron**). Elle consiste à sélectionner spatialement et temporellement une partie des électrons contenus dans le paquet. Pour cela on fait interagir un laser femtoseconde avec le paquet d'électrons durant sa propagation dans un wigler. Le champ électrique du laser engendre une modulation en énergie des électrons situés dans le paquet. Cette modulation d'énergie se traduit par une séparation spatiale lors de la propagation. Du rayonnement X synchrotron d'une durée similaire à l'impulsion laser peut ainsi être isolé. Cette technique est étudiée à l'ALS mais le nombre de photons produits reste faible. La brillance correspondante est indiquée par le losange *Synch. fs* sur la figure 2.9 [SCC⁺00] en utilisant le rayonnement synchrotron issu d'un aimant de courbure. Le second losange de brillance plus élevée correspond aux caractéristiques attendues en utilisant un onduleur à la place de l'aimant de courbure.

Une dernière technique expérimentale est la génération de rayonnement X femtoseconde par **diffusion Thomson relativiste**. La diffusion directe d'une impulsion laser femtoseconde avec un paquet d'électrons relativistes (issus d'un synchrotron par exemple) produit du rayonnement X dont la durée est fixée par la durée de l'impulsion laser (en fait celle-ci dépend aussi de la géométrie). Le champ laser se comporte pour le faisceau d'électrons comme un wigler électromagnétique dont la période est fixée par la longueur d'onde du laser. On peut atteindre de très courtes longueurs d'onde avec un faisceau d'électrons d'énergie modeste. La brillance obtenue lors de l'expérience réalisée à Berkeley est indiquée par le rond noir *Thoms. scatt.*. La géométrie retenue est un croisement à 90° du faisceau laser par rapport au faisceau d'électrons afin de trouver un compromis entre la durée du rayonnement X et le flux de photons X produits [LCE⁺00].

2.2.2b Autres sources

Il existe plusieurs projets ambitieux de construction de **laser à électrons libres** (FEL) dans le domaine des X durs (moins de 1 Å). Il s'agit du projet TESLA à DESY (Hambourg en Allemagne) ou du projet LCLS à l'Université de Stanford. Les caractéristiques attendues pour le projet TESLA ont été représentées par la série de traits situés en haut de la figure 2.9. On attend une brillance très élevée comparée à celle du rayonnement synchrotron (10 ordres de grandeur de différence dans nos unités de brillance) et une durée de 80 femtosecondes.

Le milieu amplificateur d'un laser à électrons libres est constitué par des électrons non liés accélérés à des vitesses relativistes dans un LINAC. Lors de leur propagation dans un onduleur les électrons interagissent avec leur propre champ électromagnétique produit par émission spontanée (mode SASE :

Self Amplified Spontaneous Emission). L'interaction entre les électrons et le champ électromagnétique conduit à une modulation croissante de la densité de charge longitudinale du paquet d'électrons et à une amplification exponentielle du rayonnement émis par les électrons. Dans un laser à électrons libres émettant du rayonnement X dur cette amplification cohérente a lieu en un unique passage [Cou00].

Un projet qui constitue une étape intermédiaire avant les lasers à électrons libres X-dur est le **LINAC femtoseconde**. Il s'agit, par exemple, du projet SPPS à l'Université de Stanford. Le principe consiste à accélérer un paquet d'électrons dans un LINAC, à comprimer spatialement et donc temporellement ce paquet d'électrons avant de l'injecter dans un onduleur pour produire du rayonnement X. Les caractéristiques attendues sont 10^8 photons par tir à $1,5 \text{ \AA}$ pour une durée d'impulsion de 80 fs et une cadence de répétition de 30 Hz [Ca01]. La brillance attendue est indiquée sur la figure 2.9 (rond noté *SPPS*). Des projets similaires, avec réutilisation du paquet d'électrons sont prévus (Recycling LINAC), par exemple à Dasbury, à Trieste ou bien le projet ERL à Berkeley. Les caractéristiques attendues pour le projet ERL de Berkeley, dans le cas où l'émission provient d'un onduleur, sont indiquées par les traits notés *ERL* sur la figure 2.9.

2.2.2c Conclusion

En conclusion, lorsque l'on examine sur la figure 2.9 les caractéristiques des différentes sources X, on peut remarquer les points suivants :

- Laser à électrons libres : source X très brillante et monochromatique, courte et accordable en fréquence. Selon les estimations actuelles, ce sont les sources idéales pour réaliser des expériences à haute résolution temporelle, mais elles ne seront disponibles que d'ici 2008 ou 2012 selon les projets.
- LINAC femtoseconde : source X brillante et polychromatique, courte et accordable en fréquence. Cette étape avant la réalisation des FEL est très prometteuse notamment en terme de coût par rapport à un laser à électrons libres. Les premières expériences sont planifiées pour 2003 pour le projet SPPS de Stanford.
- L'utilisation du rayonnement synchrotron est tributaire des avancées technologiques réalisées dans le domaine des détecteurs X rapides, notamment au niveau de la synchronisation du déclenchement de la mesure par rapport à l'initiation de la réaction à étudier. C'est une source X sub-nanoseconde, brillante et accordable en fréquence.
- Les sources plasma $K\alpha$: sources X peu brillantes et monochromatiques, courtes temporellement et accordables en énergie (la longueur d'onde est fonction du matériau cible, se reporter à la table 2.1). Néanmoins,

ce sont les seules sources qui ont démontré leur capacité à réaliser des expériences résolues en temps avec une résolution de quelques centaines de femtosecondes.

Le développement technologique de ces sources se poursuit, notamment en utilisant des chaînes laser kHz . Leur compétitivité en terme de taille et de coût par rapport aux installations précédentes rend ce type de sources accessible à un laboratoire de taille modeste. On peut imaginer par la suite la mise en place d'installations dédiées et ouvertes à des utilisateurs extérieurs.

- Le découpage laser du paquet d'électrons : source X peu brillante, relativement courte temporellement et accordable en énergie. Cette source soulève beaucoup d'enthousiasme actuellement, cependant elle est moins brillante que les sources plasma $K\alpha$. De plus, l'utilisation d'un onduleur ne devrait permettre d'obtenir que des performances similaires à ces dernières.
- La diffusion Thomson relativiste est peu brillante, relativement courte temporellement et accordable en énergie. Cette technique est temporairement abandonnée.

2.2.3 Collection et focalisation des photons de la source X

La source X $K\alpha$ est divergente et son flux de photons est faible (cf. figure 2.9). L'utilisation d'une optique X est donc nécessaire pour collecter et focaliser les photons X afin d'augmenter la densité de photons au niveau de l'échantillon. Une optique X permet également de sélectionner spectralement le rayonnement X $K\alpha$ parmi l'ensemble des rayonnements de la source plasma.

La collection et la focalisation permettent d'augmenter le nombre de photons contenus dans la tache focale X au niveau de l'échantillon, cependant l'optique X possède une efficacité de réflexion qui est faible. Pour justifier l'utilité d'une optique X, on considère les trois cas suivants (illustrés par la figure 2.10) :

- 1. Utilisation d'une optique X de focalisation (tore en quartz (100)) pour collecter, monochromatiser et focaliser le rayonnement X $K\alpha$ de la source X sur l'échantillon (on choisit de l'InSb pour ce dernier).
- 2. Utilisation d'un monochromateur (cristal plan d'InSb) pour sélectionner spectralement le rayonnement $K\alpha$ de la source X.
- 3. Pas d'optique X. Le rayonnement de la source X est incident directement sur l'échantillon.

Pour ces différentes conditions on estime le nombre de photons diffractés par l'échantillon pour une même taille de tache focale X au niveau de l'échantillon : $100 \mu\text{m}$ de diamètre.

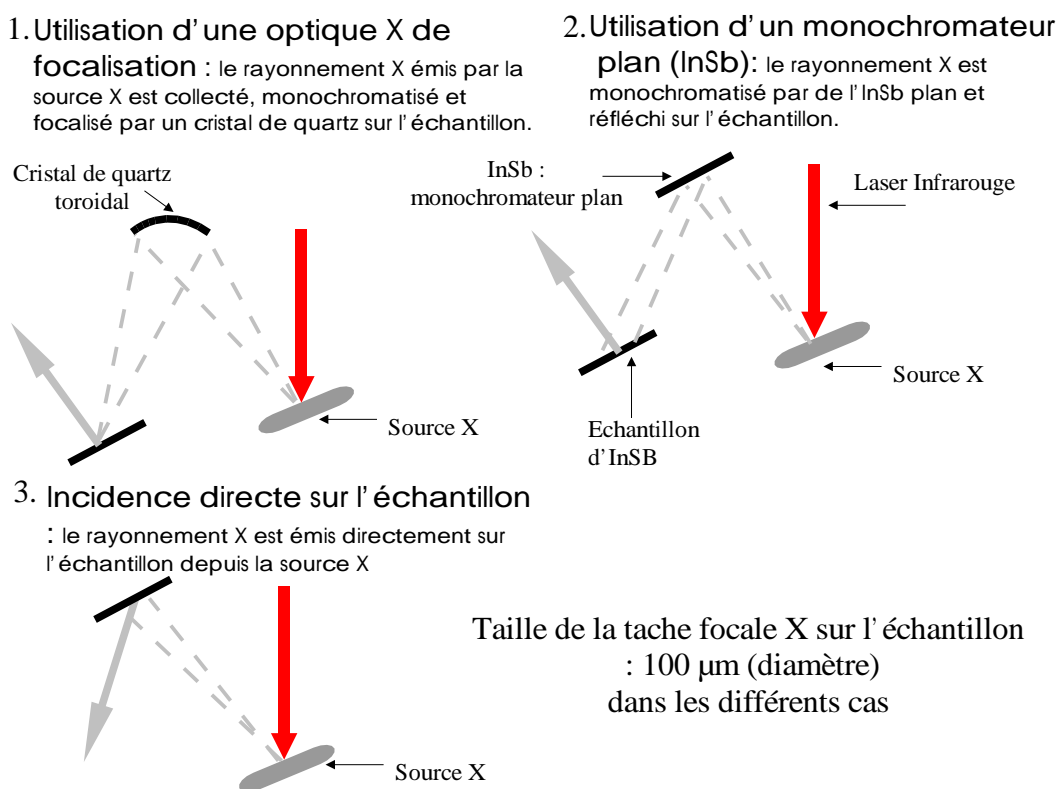


Figure 2.10 Intérêt présenté par l'utilisation d'une optique X de focalisation. Les différents cas possibles sont les suivants : 1. optique X de focalisation, 2. monochromateur plan et 3. sans optique X.

On souhaite que la tache focale X sur l'échantillon soit de taille réduite pour plusieurs raisons :

- La zone excitée de l'échantillon est endommagée à chaque tir et la surface totale disponible est limitée.
- L'énergie nécessaire pour atteindre une fluence d'excitation donnée est fonction de la taille de la tache focale laser d'excitation sur l'échantillon. Comme l'énergie laser totale est limitée, l'énergie consacrée à l'excitation laser se fait au dépend de la production du rayonnement X (cf. section 4.3.2).
- Une des causes de perte de résolution temporelle de l'expérience (faisceau X et faisceau d'excitation laser infrarouge non colinéaires) est d'autant plus importante que la taille de la tache focale X sur l'échantillon est grande (voir la section 4.3.5).

Soit Υ le nombre de photons émis au niveau de la source X plasma avec une cible de silicium. On estime le nombre de photons diffractés par l'échantillon dans les différents cas :

- **1.** Utilisation d'une optique X de focalisation située à une distance de 120 mm de la source X (les raisons pour lesquelles on ne peut pas placer l'optique X ou l'échantillon trop proche de la source plasma sont expliquées dans la section 4.3.1). La distance entre l'optique X et l'échantillon est identique. L'optique X est un cristal toroïdal de quartz de dimension 30×7 mm qui permet d'obtenir une tache focale de $100 \mu\text{m}$ de diamètre. L'angle solide de collection des photons X par l'optique X est 4.10^{-3} strd et sa réflectivité est égale à $7,2.10^{-2}$ (réflexion de Bragg). Le nombre total de photons diffractés par un échantillon d'InSb est alors de $5,4.10^{-6} \times \Upsilon$.
- **2.** Utilisation d'un monochromateur plan : un cristal d'InSb (111) situé à une distance de 120 mm de la source X. La distance entre le monochromateur et l'échantillon est identique. On limite l'angle solide de manière à obtenir une tache de diamètre de $100 \mu\text{m}$, on obtient un angle solide de 2.10^{-8} strd. La réflectivité de l'InSb est 0,44. Le nombre total de photons diffractés par l'échantillon d'InSb est alors de $3,8.10^{-9} \times \Upsilon$.
- **3.** Pas d'utilisation d'optique X. Les photons arrivent directement de la source X sur l'échantillon d'InSb situé à une distance de 120 mm de la source X. On limite l'angle solide de manière à obtenir une tache focale de diamètre de $100 \mu\text{m}$, on obtient un angle solide de 8.10^{-8} strd. Le nombre total de photons diffractés par l'échantillon d'InSb est alors de $3,5.10^{-8} \times \Upsilon$.

Dans les exemples présentés l'utilisation d'une optique X de focalisation permet d'avoir un nombre de photons diffractés par l'échantillon de deux ordres de

grandeurs plus élevé que sans optique X. Dans le cas d'une cible de silicium $\Upsilon = 8.10^8$ photons [Rou94]. Ces estimations simples montrent que l'utilisation d'une optique de focalisation est cruciale pour la réussite des expériences de diffraction X femtoseconde.

2.3 INTERPRÉTATION DES EXPÉRIENCES DE DIFFRACTION X FEMTOSECONDE

Effectuer des expériences de diffraction X à très haute résolution temporelle est complexe au niveau expérimental. En revanche les analyses du signal de diffraction X effectuées pour ces premières expériences sont relativement simples. L'évolution d'un seul pic de Bragg provenant d'un échantillon cristallin est étudiée.

L'objectif de cette partie est de présenter les notions utilisées pour analyser ce signal X diffracté lors de nos expériences.

Le contenu du logiciel de calcul SpotX est ensuite présenté. Il permet de simuler de manière quantitative le rayonnement X tout au long de son trajet optique dans le dispositif expérimental.

2.3.1 Éléments de théorie de la diffraction X dans un milieu cristallin

L'interaction des photons X avec la matière a essentiellement lieu avec les électrons. La diffraction des rayons X est due aux interférences entre l'onde incidente et l'onde diffusée par les électrons d'une structure périodique cristalline.

2.3.1a Diffusion par un atome : facteur de diffusion atomique

L'intensité diffusée par un atome I_{diff} est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique. Elle s'écrit pour une diffusion élastique :

$$I_{diff} = I_o r_o^2 P \int \rho_{el}(\vec{r}) \exp(2i\pi \vec{K} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.3)$$

où I_o est l'intensité incidente, r_o est le rayon classique de l'électron, P est un facteur de polarisation, $\rho_{el}(\vec{r})$ est la distribution de densité électronique d'un atome et \vec{K} est le vecteur de diffusion défini par :

$$\vec{K} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_o}{\lambda} \quad (2.4)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement X, \vec{k}_o et \vec{k} les vecteurs unitaires définissant respectivement l'onde incidente et l'onde diffusée.

On considère le cas d'un atome pour lequel la densité électronique possède en première approximation une symétrie sphérique. L'amplitude de diffusion est donnée par le facteur de diffusion atomique $f_o(\vec{K})$. C'est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Le facteur de diffusion atomique a des valeurs proches de la charge électronique de l'atome Z pour K petit. Afin de prendre en compte le fait que l'extension spatiale des électrons n'est pas sphérique, et qu'il existe des seuils d'absorption atomique, on ajoute deux termes de dispersion f' et f'' [Hen81]. Le facteur de diffusion atomique $f_{at}(\vec{K}, \lambda)$ s'écrit alors :

$$f_{at}(\vec{K}, \lambda) = f_o(\vec{K}) + f'(\lambda) + if''(\lambda) \quad (2.5)$$

2.3.1b Diffusion par un cristal : rappel et notations sur la structure cristalline

Un cristal est un arrangement périodique d'atomes. L'ensemble formé par les points analogues du cristal constitue un réseau triplement périodique, c'est le réseau réel ou direct. Ces points analogues sont appelés les nœuds du réseau [Kit83].

Comme cela est illustré sur le schéma de la figure 2.11, une base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ constitue un réseau triplement périodique :

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.6)$$

où u, v et w sont des entiers relatifs. Chaque point \vec{r} correspond à un nœud et le volume $\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ correspond à une maille du réseau. Un atome j est repéré dans la maille par le vecteur $r\vec{m}_j$,

$$r\vec{m}_j = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.7)$$

où x, y et z sont des réels inclus dans l'intervalle $[0, 1[$.

Un plan réticulaire est un regroupement de nœuds à deux dimensions. Une famille de plans réticulaires est constituée de plans parallèles entre eux. Ainsi qu'il est indiqué sur la figure 2.12, on désigne par \vec{N} le vecteur normal à une famille de plans réticulaires. La norme de \vec{N} est égale à la distance entre deux plans réticulaires consécutifs d . Le vecteur $\vec{r}_n = \frac{\vec{N}}{d}$ est le vecteur unitaire porté par la normale commune. Pour tout nœud du plan P_m de la famille de plan P on a $\vec{N} \cdot \vec{r} = md$, avec m un entier relatif.

Le vecteur \vec{r}_n peut être rapporté à une base quelconque de vecteurs $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ pour laquelle $\vec{r}_n \cdot \vec{r} = m$. On peut définir ces vecteurs par $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$ et poser $\vec{r}_n = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ avec h, k, l des entiers relatifs. Le vecteur \vec{r}_n forme un réseau triplement périodique appelé réseau réciproque. A chaque réseau direct, on peut associer un réseau réciproque.

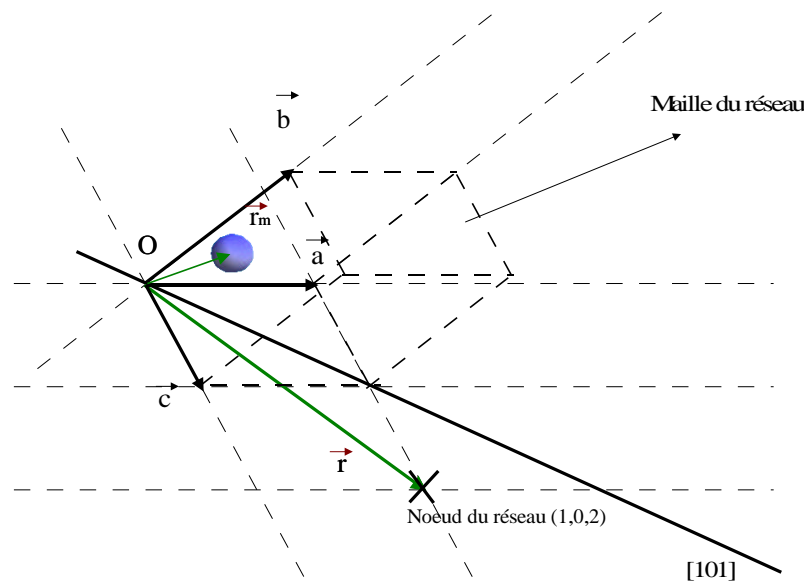


Figure 2.11 Représentation d'une base du réseau direct constituée par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Le nœud associé au vecteur \vec{r} correspond aux coordonnées (1,0,2) dans cette base. Pour désigner une direction du réseau on utilise la notation [uvw] qui correspond à la direction passant par l'origine et le nœud de coordonnées u,v,w.

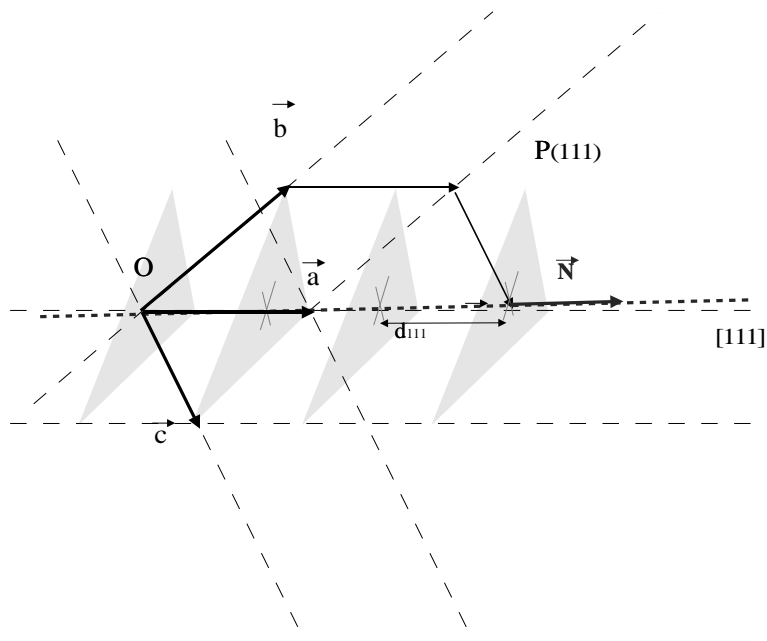


Figure 2.12 Notation des plans du réseau, exemple de la famille de plans réticulaires (111).

On caractérise une famille de plans par le plus petit vecteur du réseau réciproque normal à la famille de plans réticulaires, et on dénomme cette famille de plans à l'aide des coordonnées de ce vecteur que l'on appelle les indices de Miller hkl . La distance entre deux plans (hkl) consécutifs est la distance d_{hkl} . Le réseau réciproque n'a pas d'existence physique, mais il est pratique de raisonner dans celui-ci afin d'interpréter les phénomènes de diffraction. Le vecteur de diffusion indique la direction de diffusion dans l'espace réciproque et les taches de diffraction sont associées aux nœuds du réseau réciproque.

2.3.1c Diffusion par un cristal : la loi de Bragg

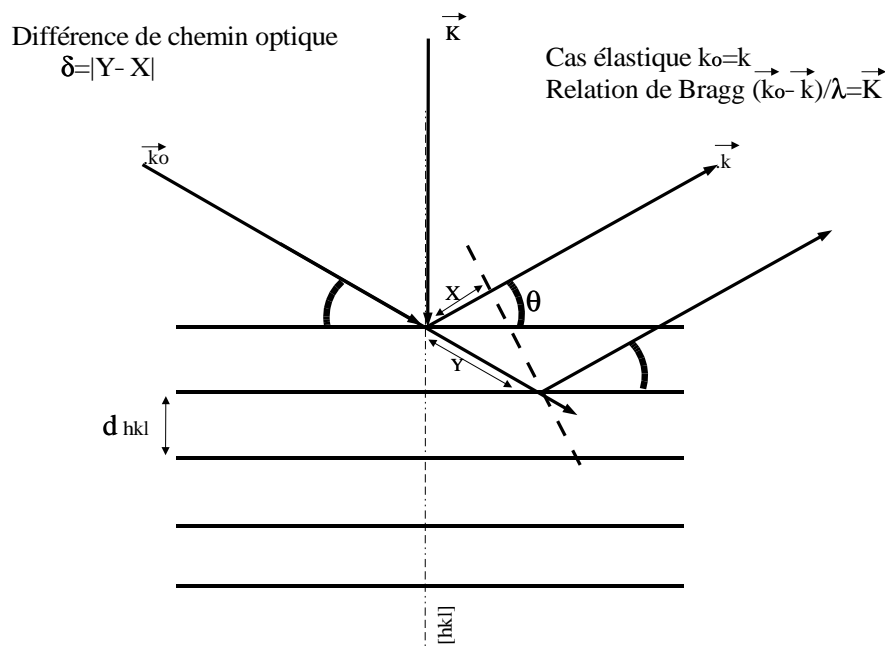


Figure 2.13 La relation de Bragg. On considère une réflexion symétrique : la famille de plans réticulaires (hkl) est située selon la surface de l'échantillon.

Une onde plane monochromatique définie par le vecteur unitaire \vec{k}_o est incidente sur le réseau cristallin. L'onde diffusée, définie par le vecteur unitaire \vec{k} , a une intensité maximale pour les directions correspondant à une différence de chemin optique égale à un nombre entier de longueur d'onde, c'est à dire pour des interférences constructives. Une illustration de cette interprétation géométrique de la diffraction X est donnée sur la figure 2.13 pour une réflexion spéculaire.

On en déduit une relation géométrique simple concernant la position des pics de diffraction, c'est à dire des maxima d'intensités diffractées. Il s'agit de la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.8)$$

d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, θ l'angle de Bragg et n est un entier correspondant à l'ordre de la réflexion.

L'évolution de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion pour un pic de Bragg est appelée un **rocking curve**. D'une manière usuelle, avec une source fixe de faible divergence, un rocking curve est mesuré lors de la rotation de l'échantillon et du détecteur.

2.3.1d Diffusion par un cristal : l'approximation cinématique

La diffusion par l'ensemble d'un cristal peut se ramener en première approximation à la somme de la diffusion par toutes les mailles du réseau (approximation cinématique). On omet les diffusions multiples.

Dans le cadre de l'approximation cinématique on introduit :

- *Le facteur de structure F_K* . L'amplitude diffusée par un cristal Ξ_d est donnée par :

$$\begin{aligned} \Xi_d(R, t) = & \frac{E_o e^2}{4\pi\epsilon_o m_e c^2 R} \exp iw \left(t - \frac{R}{c} \right) \times \left[\sum_{j=1}^N f_{at_j} \exp 2i\pi \left(\vec{K} \cdot r\vec{m}_j \right) \right] \\ & \times \left[\sum_{u,v,w}^{cristal} \exp 2i\pi \left(\vec{K} \cdot (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

où E_o est le champ incident, un atome j est situé dans le cristal par le vecteur $r\vec{r}_j = r\vec{m}_j + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ selon le référentiel $(O, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ correspondant à la maille du cristal, $r\vec{m}_j$ repère un atome dans la maille élémentaire (équation 2.7). Le point d'observation M se trouve à la distance R qui est grande par rapport aux dimensions du cristal. La situation est représentée sur la figure 2.14.

La première somme dans l'équation représente l'amplitude diffusée par les atomes, c'est le facteur de structure F_K . Il joue un rôle important dans la détermination des structures cristallines, car c'est le seul paramètre dans lequel apparaissent les positions atomiques. La seconde somme est le facteur de forme du cristal qui est lié à la forme macroscopique du cristal et aux caractéristiques de la maille cristalline.

Les caractéristiques géométriques de la diffraction par un cristal suivent la structure de la transformée de Fourier de la densité électronique.

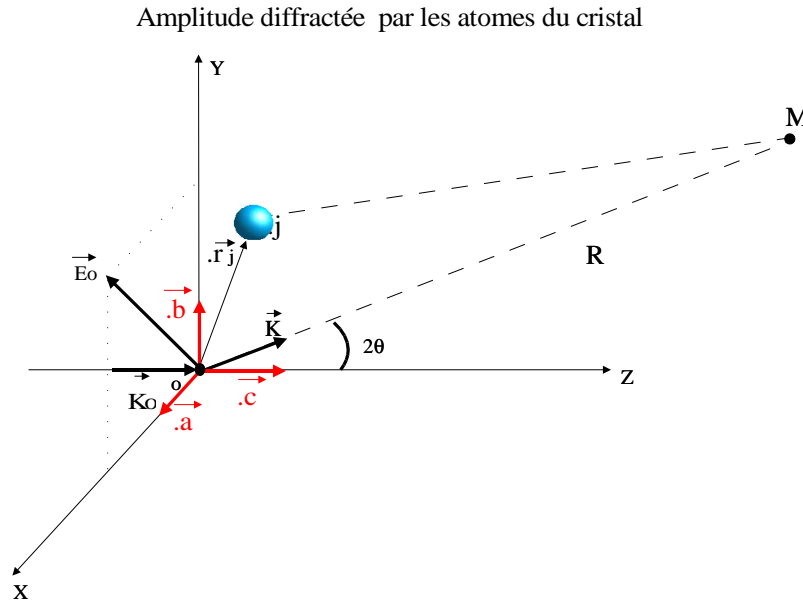


Figure 2.14 Diffusion par un atome j du cristal. Le point d'observation est situé en M .

– *Le facteur de Debye-Waller.*

Dans un cristal, à une certaine température T , les atomes ne sont pas au repos et se déplacent par rapport à leur position moyenne du fait de l'agitation thermique. Lorsque l'on effectue la transformée de Fourier de la densité électronique pour calculer l'intensité du signal diffracté, cela revient à multiplier l'expression finale par un facteur $\exp -W_j$, où W_j est le facteur de Debye-Waller associé à l'atome j . Dans une approximation harmonique son expression est la suivante :

$$W_j = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \langle u^2 \rangle \quad (2.10)$$

où $\langle u^2 \rangle$ est la variance du déplacement moyen atomique.

On écrit alors le facteur de structure :

$$F_H = \sum_{j=1}^N f_{at_j} \exp -(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_i) \exp -W_j \quad (2.11)$$

Le facteur de Debye Waller permet de rendre compte de l'effet sur le signal X diffracté de l'élévation de température du cristal suite à l'interaction de l'impulsion laser avec l'échantillon [VGM71].

2.3.1e Absorption du rayonnement X

Il existe deux mécanismes d'absorption du rayonnement X dans un cristal :

L'absorption qui est due à la perte de l'énergie de l'onde incidente lors de mécanismes tels que l'effet photoélectrique ou la diffusion Compton. Cette dissipation d'énergie est caractéristique d'un matériau, de l'énergie du rayonnement, et de l'angle d'incidence. L'atténuation de l'intensité de l'onde incidente I_{inc} peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{dI}{I} &= -\mu_o dx & (2.12) \\ I_{trans} &= I_{inc} \exp\left(-\mu_o \frac{d}{\gamma_o}\right) \end{aligned}$$

où μ_o est le coefficient d'absorption linéaire, I_{trans} est l'intensité de l'onde transmise à travers l'épaisseur de matériau d et γ_o est le cosinus directeur de l'onde incidente.

Le coefficient d'absorption μ_o se calcule à partir du facteur de structure :

$$\mu_o = -\frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\psi_o] \quad (2.13)$$

où $\text{Im}[x]$ désigne la partie imaginaire de x , et ψ_o est la valeur à l'origine de la composante de Fourier de la susceptibilité électrique (équation 2.16).

La figure 2.15 montre l'évolution de l'absorption en fonction de l'angle d'incidence du rayonnement X $K\alpha$ du silicium dans un échantillon d'InSb [fXro].

L'extinction est le transfert de l'énergie du rayonnement incident vers le rayonnement diffusé. Ce mécanisme ne peut avoir lieu que si la condition de Bragg est réalisée. La profondeur d'extinction d_{ext} peut être définie de la manière suivante (en géométrie de Bragg) : c'est la valeur pour laquelle la rocking curve est identique pour un cristal épais et un cristal mince d'épaisseur d_{ext} . L'expression de la profondeur d'extinction est [Aut01] :

$$d_{ext} = \frac{\pi V \sqrt{\gamma_o |\gamma_H|}}{r_o \lambda P \sqrt{F_H F_{\bar{H}}}} \quad (2.14)$$

où V est le volume de maille, γ_o et γ_h sont respectivement les cosinus directeurs de l'onde incidente et diffusée, r_o est le rayon classique de l'électron, P est un facteur de polarisation et F_H est le facteur de structure.

Nous avons évalué l'importance respective de ces deux processus dans l'InSb et le quartz (table 2.4). Pour le rayonnement $K\alpha$ du silicium l'absorption est le mécanisme dominant.

Evolution de la profondeur de pénétration du rayonnement X à 1739 eV en fonction de l'angle d'incidence du faisceau X dans un échantillon d'InSb

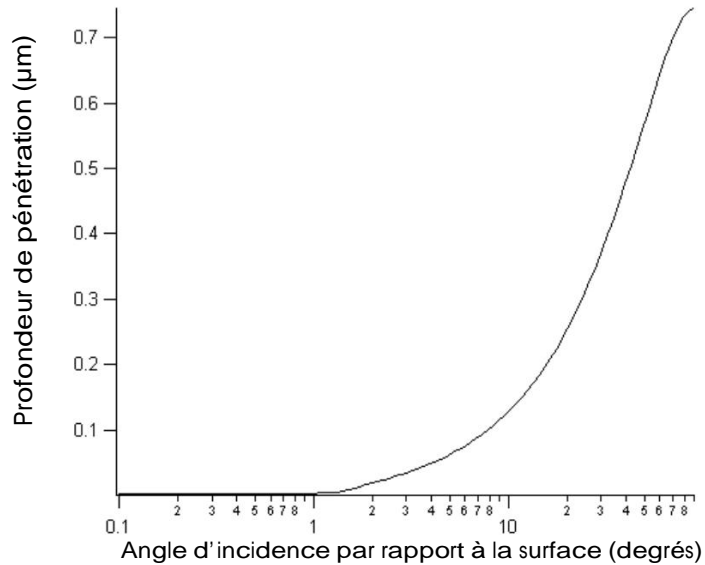


Figure 2.15 Evolution de la profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence du rayonnement X $K\alpha$ émis par une cible de silicium sur un échantillon d'InSb (la courbe d'atténuation du rayonnement X dans le solide a été obtenue avec les programmes du *Center for X-ray Optics de Berkeley* [fXro]).

Matériau	Profondeur d'absorption	Profondeur d'extinction
InSb (111)	0,71 μm	1,82 μm
Quartz (100)	7 μm	16,25 μm

Table 2.4 Comparaison des profondeurs d'absorption et d'extinction dans l'InSb (111) et le quartz (100) avec le rayonnement X $K\alpha$ du silicium (non polarisé).

2.3.1f Analyse du signal X diffracté lors des expériences de diffraction X femtoseconde

Pour les premières expériences de diffraction X femtoseconde, on étudie l'évolution de l'intensité d'une réflexion de Bragg en fonction du retard existant entre l'excitation infrarouge et le flash X. La modification du signal X diffracté est fonction des processus physiques affectant le réseau cristallin de l'échantillon. La figure 2.16 présente des exemples correspondant à différentes situations expérimentales.

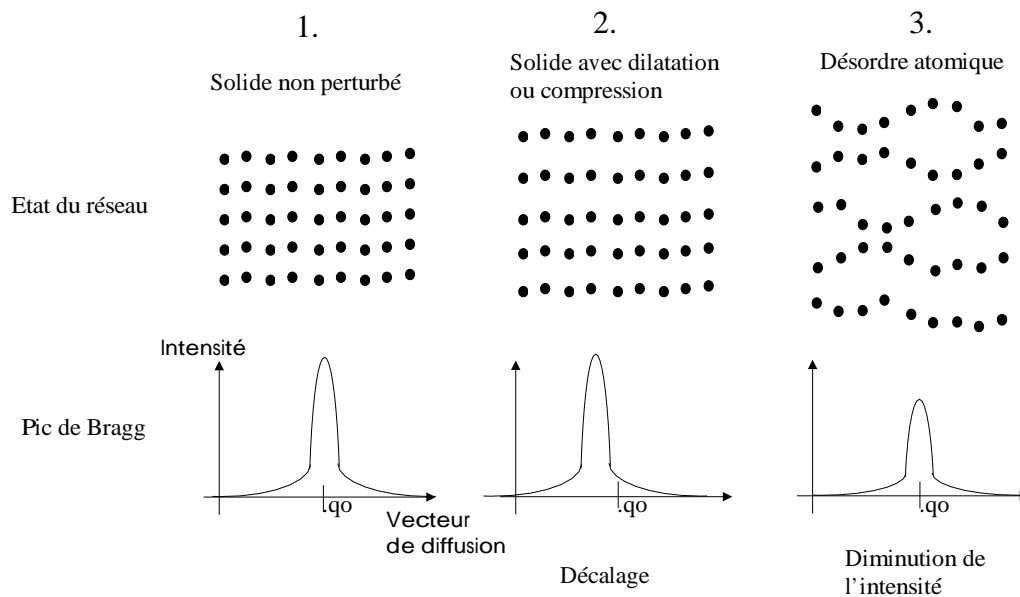


Figure 2.16 Représentation schématique du pic de Bragg en fonction des processus physiques affectant le réseau cristallin. On considère que la famille de plans diffractants est orientée selon la surface de l'échantillon.

En suivant sur la figure les schémas de la gauche vers la droite, on peut voir le pic de Bragg pour différentes situations :

- 1. Signal X diffracté sans excitation laser.
- 2. Décalage latéral de la raie qui correspond à une modification de l'angle de diffraction. Cet effet est la conséquence d'une modification de la distance inter-réticulaire suite à la présence de dilatation ou de compression au sein du réseau cristallin.

- 3. Diminution de l'intensité intégrée de la raie qui correspond à la présence de désordre dans le réseau cristallin. Ceci peut être provoqué par des vibrations thermiques, ou une transition de phase solide/liquide.

2.3.2 Présentation du logiciel de simulation SpotX

SpotX est un programme commercial élaboré par Thierry Moreno de la Société Caminotec [Mor01]. C'est un logiciel de simulation de sources et d'optiques pour faisceaux X par tracé de rayons. Le logiciel combine le tracé géométrique des rayons avec le calcul de réflectivité absolue sur les divers éléments composant le système optique.

Le logiciel SpotX a été utilisé afin d'analyser les résultats expérimentaux. Il prend en compte les caractéristiques de la source X, de l'optique X et de l'échantillon étudié.

Les écarts à l'approximation cinématique deviennent importants dans les cristaux parfaits ou lorsque le faisceau est intense. Dans notre cas, nous considérons une optique de focalisation courbe et un échantillon soumis à des contraintes pour lesquelles la théorie cinématique n'est pas suffisante. Une autre approche a été utilisée, la théorie dynamique, dans laquelle les interactions entre les ondes diffusées et l'onde incidente sont prises en compte.

Dans le cas de cristaux courbés, ou présentant des contraintes, ce logiciel utilise les équations dynamiques de Takagi-Taupin.

La théorie de Takagi-Taupin consiste à utiliser une méthode de perturbations avec les équations de Maxwell dans un cristal déformé. Aucune hypothèse n'est faite sur la forme des ondes électromagnétiques et sur la forme de la contrainte. On utilise cependant une méthode d'approximation : la courbure des surfaces d'ondes et du milieu cristallin sont plus petites que $\frac{1}{\lambda}$.

Dans un cas à une dimension (selon la profondeur z du cristal), les équations de Takagi Taupin s'écrivent (on ne considère qu'une onde incidente D_o et qu'une onde diffractée D_H) pour le déplacement électrique [Tau64] [Tak69]:

$$\begin{aligned} i \frac{\lambda \sin(\theta)}{\pi} \frac{\partial D_o}{\partial z} &= \psi_o D_o + \psi_H D_H \\ i \frac{\lambda \sin(\theta)}{\pi} \frac{\partial D_H}{\partial z} &= \psi_o D_H + \psi_H D_o - \alpha_H D_H \end{aligned} \quad (2.15)$$

où $\psi(r, t)$ est la susceptibilité électrique, et ψ_H sa composante de Fourier dans l'espace réciproque (ψ_o est la composante à l'origine). $\alpha_H = -2\Delta\theta \sin(2\theta_B)$ est le terme de désorientation par rapport à l'angle de Bragg θ_B pour un cristal plan en géométrie symétrique. Ce terme permet la prise en compte du cas des cristaux contraints ou courbés.

La composante de Fourier de la susceptibilité électrique ψ_H s'écrit de la manière suivante :

$$\psi_H = \frac{e^2 F_H}{\epsilon_o m \omega^2 V_c} = \frac{r_o \lambda^2}{\pi V_c} F_H \quad (2.16)$$

où r_o est le rayon classique de l'électron et F_H est le facteur de structure.

Afin de résoudre ce système d'équations, le logiciel utilise l'approche proposée par Wie et al. [WTJ86]. Le cristal est décomposé en une série de couches successives d'épaisseurs connues et parallèles à la surface.

Le système d'équations couplées peut être écrit à l'aide d'une seule équation et résolu analytiquement. Cela permet d'obtenir une relation reliant directement le champ électromagnétique sortant au champ entrant.

Les possibilités du logiciel SpotX sont les suivantes :

- Traitement des cristaux courbés ou contraints via les équations de Takagi-Taupin.
- Prise en compte du facteur de Debye-Waller (facteur de température).
- Possibilité de définir la maille élémentaire du cristal et de la modifier (simulation statique de phonons).
- Utilisation d'une géométrie symétrique ou asymétrique.
- Prise en compte de l'absorption et de l'extinction du cristal considéré.

Le programme SpotX a été utilisé d'une part pour comprendre les propriétés du faisceau X focalisé par l'optique X de focalisation afin d'améliorer les alignements, d'autre part pour simuler l'évolution du signal X diffracté par l'échantillon en fonction des mécanismes physiques ayant lieu dans l'échantillon (phonons, désordre, onde acoustique).

CHAPITRE 3

Le mécanisme de fusion non thermique

3.1 INTRODUCTION

Le mécanisme de fusion non thermique est une **transition de phase solide/liquide ultrarapide** (quelques centaines de femtosecondes) qui se produit dans un cristal (notamment un semiconducteur) au sein duquel une **forte excitation électronique** est générée au moyen d'une impulsion laser femtoseconde.

i Fusion thermique

Lors de l'interaction d'un faisceau laser avec un semiconducteur, les photons incidents sont absorbés par les électrons. Les électrons sont excités vers des états électroniques d'énergie supérieure, en général de la bande de valence vers la bande de conduction par absorption interbande à un photon (la lacune électronique résultante dans la bande de valence est appelée un trou).

Le schéma de la figure 3.1 représente les différents mécanismes traduisant la réponse d'un semiconducteur suite à l'excitation électronique. Ils sont indiqués en fonction de la durée caractéristique pendant laquelle ils se produisent.

Après l'excitation laser, la population de porteurs (électrons et trous) se distribue sur la structure de bande du semiconducteur et l'énergie électronique est relaxée par collisions entre porteurs et par émissions de phonons [Cam98]. Ces mécanismes peuvent avoir pour conséquence une modification structurale du matériau.

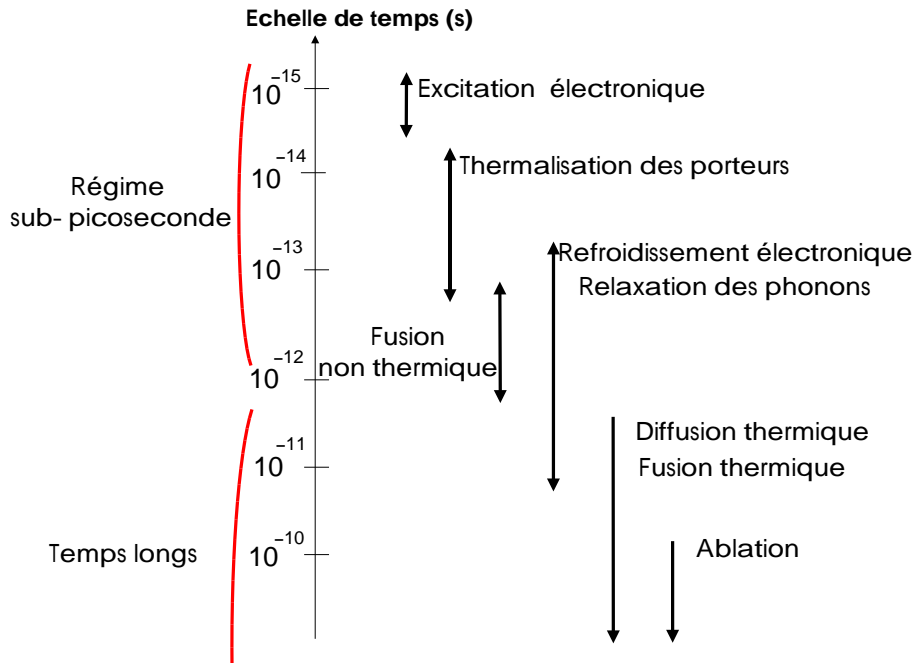


Figure 3.1 Hiérarchie temporelle des mécanismes ayant lieu suite à l'excitation électronique produite par une impulsion laser infrarouge femtoseconde dans un semiconducteur.

La distribution initiale de porteurs excités correspond aux états couplés par les transitions optiques. L'occupation initiale de la structure de bande change rapidement du fait des collisions porteurs/porteurs. Un quasi équilibre est établi sur une durée inférieure à la picoseconde. La distribution d'énergie des porteurs est alors décrite par une distribution de Fermi-Dirac caractérisée par une température électronique T_e beaucoup plus élevée que la température initiale du semiconducteur [vdLSTB97].

Le système électronique se refroidit par émission de phonons. Le temps caractéristique d'émission des phonons est de quelques centaines de femtosecondes jusqu'à plusieurs picosecondes.

L'émission la plus rapide est celle des phonons longitudinaux optiques (LO) qui peut se produire en centre zone en une centaine de femtosecondes seulement. Au contraire, l'excitation des phonons acoustiques a lieu en plusieurs picosecondes.

La relaxation des phonons se produit ensuite de manière prédominante par l'intermédiaire d'interactions anharmoniques [PK83]. Par exemple dans l'antimoniure d'indium (InSb), le temps caractéristique de relaxation des phonons LO vers des modes acoustiques est de 7 ps [VB91].

La thermalisation des phonons correspond à la redistribution des phonons sur l'ensemble de la zone de Brillouin selon une distribution de Bose-Einstein. Une température T_i (température ionique ou du réseau) peut alors être définie pour

l'échantillon.

L'excitation des modes de phonons a pour conséquence l'augmentation de la température du réseau. Si la quantité d'énergie déposée par le laser est suffisante, la température du réseau devient supérieure à la température de fusion et une fusion thermique a lieu.

L'augmentation de température induit l'apparition d'une contrainte au sein du cristal : expansion à la surface et propagation d'une onde de dilatation/compression dans le volume du cristal [TGMT86].

Lorsque le dépôt d'énergie initial est important, la température du liquide ainsi formé devient suffisamment élevée pour atteindre le seuil de vaporisation du liquide et provoquer l'ablation de la partie correspondante de l'échantillon [STBC⁺98].

ii *Fusion non thermique*

La fusion non thermique est quant à elle une transition de phase solide/liquide dont la durée (quelques centaines de femtosecondes) est inférieure au temps de couplage électron/phonon. Pour initier ce processus il faut utiliser une impulsion laser femtoseconde (100 fs) [SYH83a] [STBdL95] [SWS⁺91] [HCGM98].

La fusion non thermique se produit dans un semiconducteur lorsque la fluence laser est suffisamment importante pour exciter une densité électronique de l'ordre de 10^{22} cm^{-3} . Une telle densité correspond à un taux d'excitation de la bande de valence de 10 à 20 %. Dans un semiconducteur comme l'InSb, la fluence nécessaire pour observer la fusion non thermique est d'une centaine de mJ.cm^{-2} [SH96].

Le passage de la bande de valence, liante, à la bande de conduction, antiliante, d'un nombre aussi important d'électrons diminue fortement la force des liaisons covalentes et permet aux atomes d'effectuer des déplacements conséquents par rapport aux dimensions de la maille du cristal. Le réseau cristallin est fortement déstabilisé et une transition de phase vers un état désordonné similaire à celui d'un liquide a lieu [GA99] [SB92].

Le temps requis pour cette transition de phase est d'une centaine de femtosecondes. Cette durée est bien inférieure au temps caractéristique d'excitation des vibrations thermiques qui est de plusieurs picosecondes. C'est pourquoi cette fusion est dite *non thermique*.

L'existence d'une instabilité structurale liée à une forte excitation électronique a été annoncée à la fin des années 70 dans le cadre des études effectuées sur le chauffage laser [HV76] [VTS79]. Le modèle précédent, désigné comme le modèle de fusion assistée par plasma [CB82], a alors été proposé par opposition au chauffage laser thermique dont nous avons fait la description au second paragraphe de cette introduction.

iii Questions soulevées par le mécanisme de fusion non thermique

Il faut bien souligner que le mécanisme de fusion non thermique est mal connu bien qu'il ait fait l'objet de nombreuses études par spectroscopie visible ultrarapide. De nombreuses questions restent encore aujourd'hui sans réponse. Les questions qui ont été soulevées depuis le début de l'étude de ce mécanisme sont les suivantes :

- Quel est l'effet d'une densité électronique très élevée sur les propriétés structurales d'un semiconducteur ?
- Existe-t-il vraiment un changement de structure qui se traduit par une transition de phase ?
- Dans l'hypothèse où il se produit une transition de phase :
 - Quel est le mécanisme en jeu : modèle assisté par plasma ou chauffage laser ultrarapide ?
 - Quelle est la nature de la phase finale : est-ce un liquide, un solide ou bien un solide désordonné ?
 - Quelles sont les caractéristiques de la transition de phase : temps caractéristique, densité électronique, épaisseur de la couche liquide ?

iv Plan du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps présenter les études expérimentales du mécanisme de fusion non thermique réalisées par des techniques de spectroscopie visible ultrarapide, puis nous verrons quelles informations elles ont apportées.

Ensuite, nous effectuerons une description du mécanisme de fusion thermique et soulignerons ce qui la différencie de la fusion non thermique.

Les études théoriques, ainsi que les simulations numériques du mécanisme de fusion non thermiques seront présentées.

L'objectif de cette thèse n'est pas de simuler numériquement le mécanisme de fusion non thermique. Par contre, nous avons réalisé une modélisation simple de l'interaction laser/semiconducteur afin de vérifier la cohérence de nos résultats expérimentaux obtenus par diffraction X femtoseconde. Le principe de cette modélisation et sa mise en oeuvre seront décrits et je préciserai les limites de ces calculs.

L'intérêt principal de la diffraction X femtoseconde est sa résolution sub-picoseconde. Cependant cette technique permet d'étudier des processus physiques sur des échelles de temps plus importantes de l'ordre de la picoseconde ou de la nanoseconde. Je décrirai les mécanismes ayant lieu sur ces échelles de temps. Enfin, une modélisation simple de ces mécanismes (modèle à deux températures) qui permet de déterminer l'évolution de la température et de la contrainte dans l'échantillon sera présentée.

Afin de compléter ce chapitre, l'annexe I présente des éléments de physique des semiconducteurs. En particulier, la structure électronique de l'antimoniure d'indium est décrite. Les paramètres utilisés pour l'InSb lors des calculs sont indiqués dans l'annexe II.

3.2 ETUDES EXPÉRIMENTALES DE LA FUSION NON THERMIQUE

Le mécanisme de fusion non thermique est étudié dans les semiconducteurs depuis le début des années 80 par spectroscopie visible ultrarapide (techniques de type pompe-sonde). La résolution temporelle est donnée par la durée de l'impulsion laser qui est d'une centaine de femtosecondes. Celle-ci est bien inférieure au temps de couplage électrons/phonons et à la durée du mécanisme que l'on souhaite initier.

i Premières études expérimentales du mécanisme de fusion non thermique

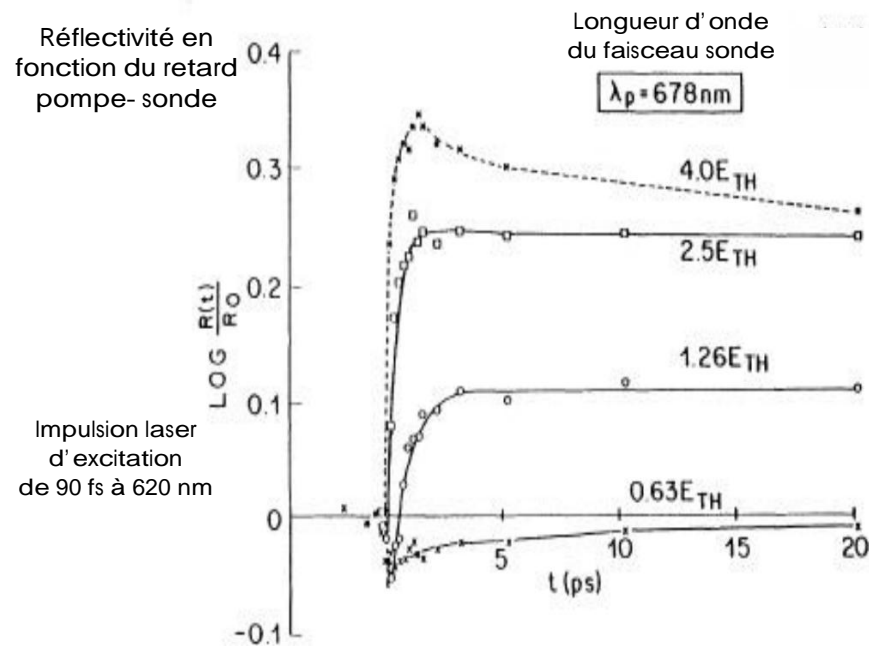


Figure 3.2 Première mise en évidence expérimentale du mécanisme de fusion non thermique par Shank et al. [SYH83a]. Réflectivité du faisceau sonde en fonction du retard suivant l'excitation laser. La longueur d'onde du faisceau sonde est de 678 nm. Différentes fluences du faisceau d'excitation laser (longueur d'onde 620 nm et durée de l'impulsion 90 fs) sont utilisées (E_{th} est le seuil de fusion apparent du silicium qui est de 100 mJ.cm^{-2}).

La première mise en évidence expérimentale d'une transition de phase solide/liquide ultrarapide a été réalisée sur des échantillons de silicium par Shank et al. en 1983. L'évolution de la réflectivité d'un faisceau sonde optique en fonction du retard suivant le faisceau d'excitation (longueur d'onde de 620 nm pour une durée de 90 fs) est étudiée pour différentes fluences d'excitation laser. La figure 3.2 montre l'évolution de la réflectivité du faisceau sonde d'une longueur d'onde de 678 nm. Nous pouvons observer une augmentation de la réflectivité en moins d'une picoseconde qui devient similaire à celle du silicium liquide (réflectivité de type métallique) [SYH83a].

L'interprétation d'un tel résultat est cependant difficile car, durant l'excitation laser, la valeur du coefficient de réflexion peut aussi bien être modifiée par la présence d'une forte densité de paires électron-trou que par un changement de la structure de bande électronique.

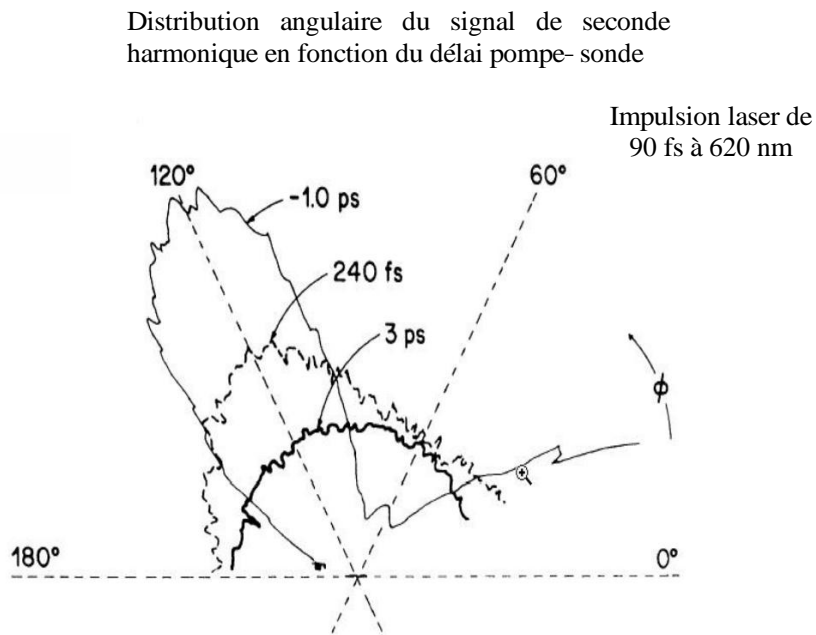


Figure 3.3 Première mise en évidence expérimentale du mécanisme de fusion non thermique par Shank et al. [SYH83b]. Evolution de la distribution angulaire de l'intensité du signal de seconde harmonique en fonction du retard suivant l'excitation laser pour une énergie du faisceau pompe de $2 \times Eth$ (Eth est le seuil de fusion apparent du silicium qui est de 100 mJ.cm^{-2}).

Afin de s'affranchir de ces éventuels effets électroniques pour l'analyse de ces résultats, Shank et al. ont réalisé une seconde expérience qui consiste à analyser le signal de seconde harmonique généré par l'échantillon. Celui-ci procure des informations sur la structure de l'échantillon car il dépend de la susceptibilité électrique du second ordre χ^2 qui reflète la symétrie spatiale du réseau

cristallin (le signal de seconde harmonique est non nul dans le silicium qui n'est pas centrosymétrique).

La figure 3.3 montre la valeur du signal de seconde harmonique en fonction de l'angle d'émission ϕ et pour différents retards entre l'excitation laser et le faisceau sonde. Les résultats indiquent un changement de symétrie du cristal, en accord avec un désordre structural s'établissant en moins d'une picoseconde et avec l'existence d'un mécanisme de fusion ultrarapide [SYH83b].

ii *Problème posé par les techniques de spectroscopie visible*

L'utilisation de techniques de spectroscopie visible ne permet pas de confirmer de manière définitive l'existence d'un changement de la structure atomique. Des incertitudes subsistent sur l'interprétation des résultats de ces expériences car l'énergie des photons ne permet de sonder que les électrons de valence. Ces derniers sont par définition délocalisés et ne peuvent représenter les positions atomiques. Aucune information structurale n'est donc directement accessible avec ce type de sonde.

L'évolution des courbes obtenues par spectroscopie optique peut être attribuée à des effets purement électroniques causés par la présence d'une forte densité électronique durant l'excitation laser : réponse des porteurs libres, rétrécissement du gap ou réduction du nombre d'électrons situés dans la liaison covalente. Ces effets modifient la constante diélectrique et pourraient expliquer l'augmentation de la réflectivité de la sonde ou bien la diminution de l'intensité du signal de seconde harmonique (la valeur du χ^2 dépend en partie de la constante diélectrique).

iii *Etude par spectroscopie visible du mécanisme de fusion non thermique dans l'InSb*

Les courbes de la figure 3.4 ont été obtenues par Shumay et al. avec un autre matériau semiconducteur : l'antimoniure d'indium (InSb) [SH96]. Celles-ci représentent la réflectivité du faisceau sonde infrarouge et la génération du signal de seconde harmonique en fonction du retard suivant l'excitation laser infrarouge.

Les résultats sont similaires à ceux obtenus par Shank et al. : augmentation de la réflectivité normalisée, en 500 fs (pour la fluence d'excitation maximale), jusqu'à une valeur supérieure de 60% à la réflectivité à froid et équivalente à la réflectivité d'un liquide ; chute de l'intensité du signal de seconde harmonique, en 130 fs, jusqu'à une valeur nulle.

De nombreuses expériences semblables ont été conduites sur des échantillons de silicium ou d'arséniure de gallium [GSHM95] [HCGM98] [STBdL95] et les résultats expérimentaux sont similaires dans un large domaine spectral.

La durée de la chute du signal de seconde harmonique est identique à la durée de l'impulsion laser et ce quel que soit le type de matériau étudié. Cette obser-

Impulsion laser de 130 fs à 800 nm

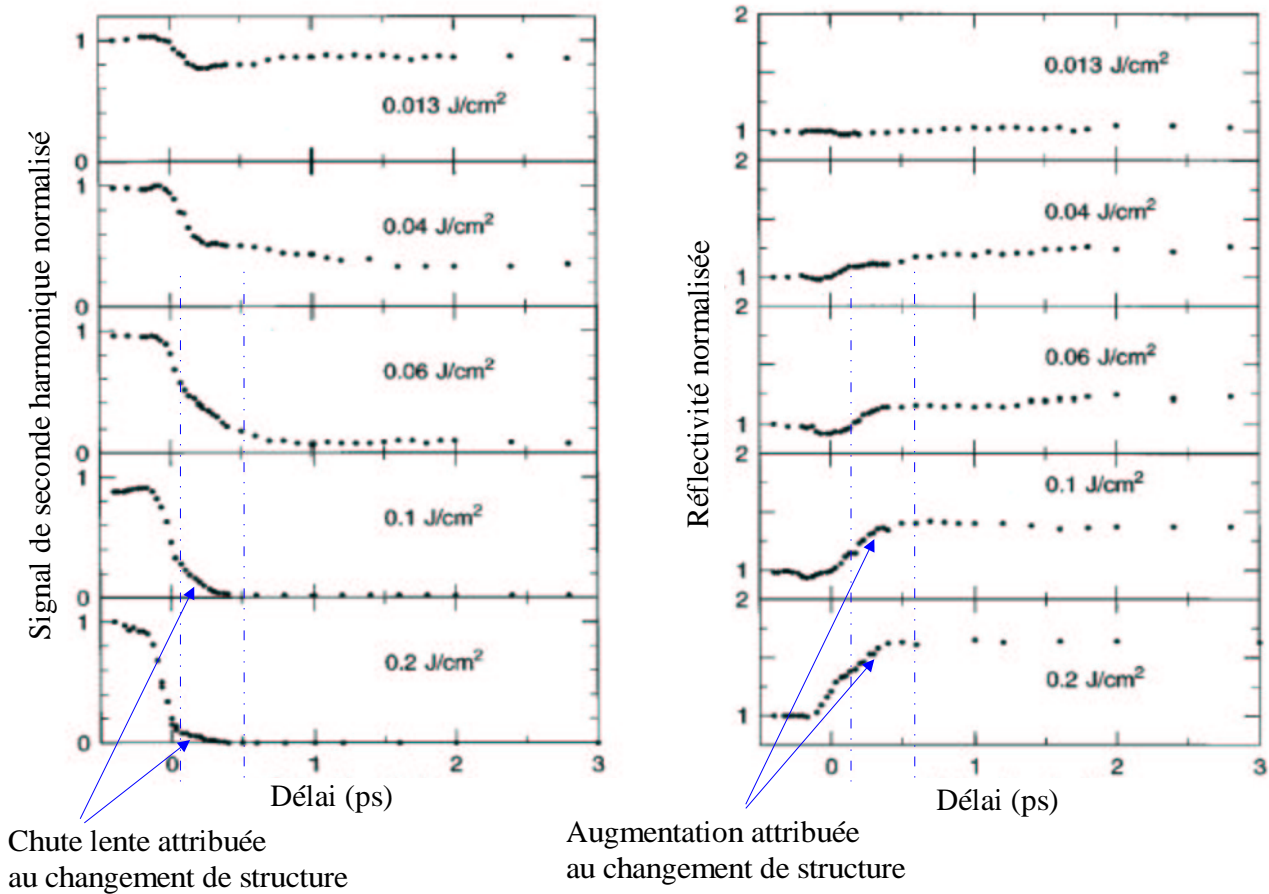


Figure 3.4 Courbes de spectroscopie optique publiées par Shumay et al. [SH96] : évolution de la réflectivité normalisée de la sonde infrarouge et du signal de seconde harmonique en fonction du retard suivant l'excitation laser infrarouge dans l'InSb (la durée de l'impulsion laser est de 130 fs).

vation indique que les effets électroniques sont prépondérants durant la chute initiale du signal de seconde harmonique. De même, l'augmentation initiale de réflectivité est en accord avec la présence d'une forte densité électronique via la réponse des porteurs libres.

Les courbes de génération du signal de seconde harmonique de la figure 3.4 montrent, après la chute initiale, la présence d'une composante plus lente que l'on pourrait attribuer à un changement de structure. Sur les courbes de réflectivité de cette même figure, un changement de la structure de bande électronique pourrait également expliquer la seconde partie de l'augmentation de la réflectivité.

iv Conclusion

Les résultats obtenus par spectroscopie optique sont donc largement dus aux effets électroniques mais semblent également indiquer la présence d'un changement de la structure atomique. Il est donc nécessaire pour confirmer ce second point de recourir à une méthode différente qui permette d'accéder directement aux positions atomiques. La diffraction X femtoseconde constitue une solution idéale pour élucider ce problème.

3.3 COMPARAISON DE LA FUSION NON THERMIQUE AVEC LA FUSION THERMIQUE

La fusion thermique est le processus fondamental durant lequel, pour une température T_f , une substance cristalline subit un changement de phase depuis un état solide vers un état liquide. Cette température de fusion T_f est celle à laquelle les phases solide et liquide peuvent coexister en équilibre. Pour des températures supérieures, le cristal est instable.

La fusion thermique a lieu quand les forces qui stabilisent le réseau, dont les médiateurs sont les électrons, ne sont plus suffisantes pour contrebalancer le déplacement d'origine thermique des atomes.

La fusion thermique est un processus hétérogène. Un mécanisme de nucléation se produit à la surface du matériau ou au niveau d'un défaut du cristal (lacune atomique, dislocation). Généralement, la nucléation a lieu à la surface et un front de fusion se propage dans le volume du cristal. La vitesse de propagation du front de fusion est au maximum de l'ordre de la vitesse du son dans le cristal.

Des modèles simples ont été proposés par plusieurs auteurs pour décrire le mécanisme de fusion thermique :

- Selon Lindemann [Zim64], la fusion est due à l'établissement d'une instabilité quand les déplacements atomiques, qui ont pour origine les vibrations thermiques, excèdent une certaine valeur seuil. En pratique, on considère que la fusion se produit si le déplacement moyen $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ des atomes est égal à une fraction donnée de la distance inter atomique. Dans la plupart des solides, ce pourcentage est de l'ordre de 20%.
- Selon Born, la fusion est due à l'établissement d'une instabilité mécanique caractérisée par une fréquence de phonon imaginaire qui provoque l'effondrement du cristal lorsqu'elle apparaît¹.

¹Le mécanisme de fusion se manifeste par une perte de résistance du cristal au cisaillement. Dans un cristal la résistance à une telle contrainte est liée aux constantes élastiques de cisaillement. Ces dernières déterminent la fréquence des vibrations atomiques à longue échelle : les phonons acoustiques transverses (TA). Une perte de résistance au cisaillement est donc en accord avec l'apparition d'une fréquence imaginaire pour les phonons TA.

L'utilisation d'une excitation laser de l'ordre de la picoseconde permet d'atteindre un régime transitoire durant lequel la température du solide devient supérieure à la température de fusion. Un solide soumis à une telle excitation est appelé un solide *superchauffé*. L'augmentation de température du cristal provoque une dilatation de la maille cristalline, celle-ci étant limitée par l'apparition d'une instabilité d'origine mécanique similaire à celle invoquée dans le modèle de Born (instabilité des modes de phonons TA).

L'existence de cette limite au superchauffage permet de définir une seconde température dite de fusion mécanique qui est supérieure à la température de fusion thermique. Les conditions pour observer une telle fusion sont rarement réunies. La fusion mécanique est homogène, elle ne procède pas d'un mécanisme de nucléation et elle a lieu en quelques périodes de vibrations du réseau (elle présente des propriétés proches de la fusion non thermique) [PYW89].

Les caractéristiques de la fusion thermique sont très différentes de celles de la fusion non thermique :

- Le temps nécessaire pour que le mécanisme se produise est de quelques centaines de femtosecondes alors que la fusion thermique a lieu lorsque l'énergie est transférée des électrons aux différents modes de phonons, ce qui nécessite plusieurs picosecondes, voire plusieurs dizaines de picosecondes.
- La fusion thermique est caractérisée par une température du réseau alors que la fusion non thermique est un mécanisme hors équilibre durant lequel on ne peut définir de température pour le solide.
- La fusion thermique est un mécanisme hétérogène. On s'attend à ce que la fusion non thermique soit homogène puisqu'il y a fusion lorsque la densité électronique est supérieure à une densité seuil N_s .

3.4 ETUDES THÉORIQUES DE LA FUSION NON THERMIQUE

Les tentatives de modélisations théoriques du mécanisme de fusion non thermique et la mise en œuvre de simulations numériques sont relativement récentes.

Ces travaux confirment l'existence d'une transition de phase solide/liquide en présence d'une forte excitation électronique due à une impulsion laser femtoseconde.

Les démarches utilisées par les différents auteurs sont les suivantes : calcul de l'évolution de la structure de bande électronique en présence d'une forte excitation électronique par Kim et al. [KER94] ; raisonnement à partir du calcul de l'énergie de cohésion des atomes pour décrire la dynamique des distorsions du réseau par Stampfli et al. [SB92] [SB94] ; simulation moléculaire ab initio

d'un groupe d'atomes par Silvestrelli et al. [SAPF96] ; effet d'un champ intense sur un groupe de particules par Allen et al. [GA99].

Dans cette partie je vais présenter le modèle de Stampfli et al., puis les résultats de Allen et al. qui ont réalisé des simulations sur des échantillons d'InSb.

A Calcul de l'énergie de cohésion associée à un modèle liaisons fortes

L'étude de Stampfli et al. a été effectuée pour des échantillons de silicium et d'arséniure de gallium.

La description des différentes étapes du mécanisme est la suivante : l'impulsion laser femtoseconde produit une forte excitation électronique qui diminue la force des liaisons covalentes. Cette diminution provoque l'apparition de forces répulsives entre les atomes et d'une pression interne importante. La constante élastique de cisaillement devient négative et la fréquence des phonons acoustiques transverses (TA) devient imaginaire. L'amplitude des oscillations des atomes ainsi que les distances inter-atomiques augmentent, ce qui entraîne une distorsion du réseau atomique. Du fait des interactions anharmoniques des phonons TA avec les phonons optiques longitudinaux (LO), ces derniers deviennent également instables.

L'instabilité provoque alors une redistribution de l'énergie cinétique entre les phonons du cristal, ce qui provoque une fusion ultrarapide². Celle-ci a lieu en un temps inversement proportionnel à la fréquence des phonons ω :

$$\omega \propto d^{-2} M^{-\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

où d est la taille de la liaison covalente et M est la masse atomique moyenne. Dans ce modèle, les modes de phonons considérés pour l'établissement de l'instabilité sont les phonons TA en bord de zone et les phonons LO en centre de zone.

Les déplacements transverses et longitudinaux des atomes dépendent respectivement de l'amplitude des phonons transverses acoustiques et longitudinaux optiques. Ces déplacements peuvent être exprimés à partir de l'expression de l'énergie de cohésion par atome et permettre ainsi d'étudier la stabilité du réseau.

L'énergie de cohésion par atome est l'énergie à ajouter à un atome pour le séparer du réseau afin qu'il rejoigne un nouvel état dans lequel il est libre et au repos (cette énergie est fixée à zéro pour la position d'équilibre de l'atome dans le réseau).

L'énergie de cohésion par atome E_{coh} est composée d'un terme attractif E_a d'origine coulombienne et d'un terme répulsif E_r d'origine cinétique qui est

²L'instabilité conduit à un échange ultrarapide d'énergie entre les électrons et le réseau atomique sous la forme de travail mécanique, ce qui est beaucoup plus efficace qu'un échange d'énergie par le biais usuel d'un transfert thermique

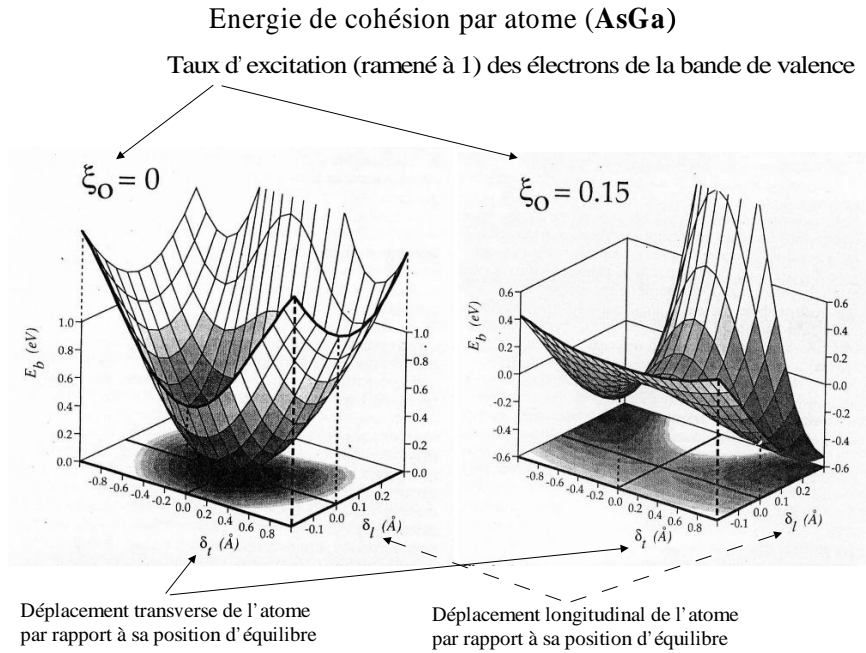


Figure 3.5 Energie de liaison par atome en fonction de l'excitation électronique ξ_0 dans un échantillon d'AsGa (courbes publiées par Stampfli et al. [SB94]).

fonction de la distance entre les atomes d . Le terme attractif est déterminé par les fonctions de distributions des porteurs dans la bande de conduction et la bande de valence. L'expression du terme répulsif est donnée par une formule semi-empirique de forme exponentielle.

$$E_{coh} = E_a + E_r = \int E \cdot f(E, T_e) \rho(E) dE + A_1 \exp(-A_2(d - d_o)) \quad (3.2)$$

où $f(E, T_e)$ est la fonction d'occupation, $\rho(E)$ est la densité d'état électronique, d_o est la taille de la liaison atomique à l'équilibre, enfin A_1 et A_2 sont calculés à partir des paramètres du cristal considéré. Cette expression détermine à la fois la distance d et l'angle des liaisons atomiques.

L'énergie de cohésion par atome est représentée sur la figure 3.5 en fonction du taux d'excitation électronique. A gauche, sans excitation électronique la configuration est stable (dans la structure diamant, l'atome est situé en $\delta_l = \delta_t = 0$). A droite, avec une excitation électronique importante la configuration est instable selon la direction transverse.

Les calculs effectués dans le silicium montrent que le déplacement atomique peut être aussi grand que 1 Å (distance inter-atomique 3,1 Å), avec une énergie cinétique associée de 0,4 eV, pour une durée de 100 fs après l'excitation laser.

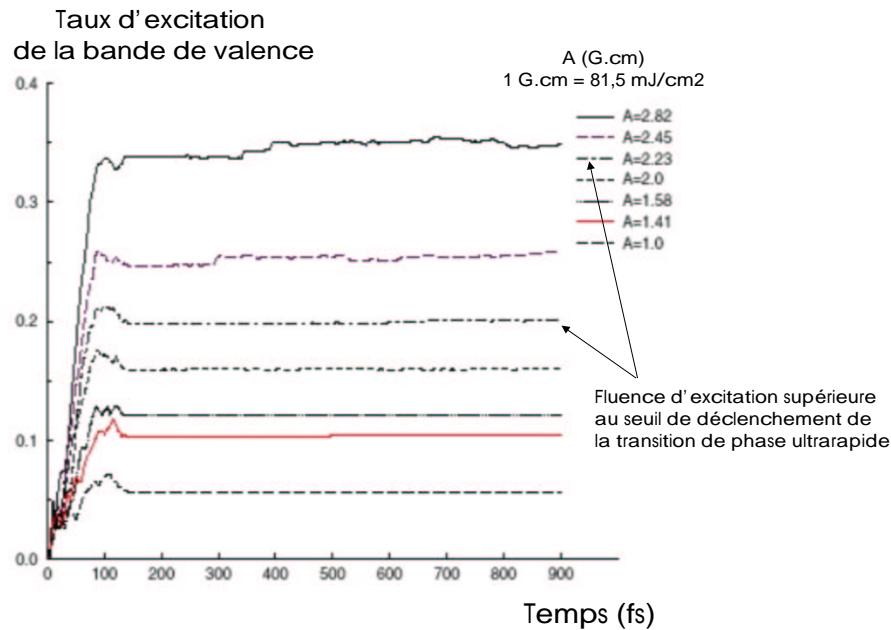


Figure 3.6 Courbes théoriques pour un échantillon d'InSb publiées par Allen et al. [ABD01]. Taux d'excitation de la bande de valence en fonction du temps pour plusieurs valeurs du potentiel vecteur A (G.cm).

Cette énergie correspond à une température de 2500 K, qui est bien supérieure à la température de fusion ($T_f = 1685$ K dans le Si).

B Simulation de la dynamique électron-ion par une méthode liaison forte (Tight-binding Electron-ion Dynamics : TED)

L'effet d'une impulsion intense femtoseconde sur les propriétés d'un semiconducteur a été étudié au moyen de la technique TED par Allen et al. pour différents semiconducteurs : AsGa, Si, C et InSb. Le calcul est de type particulaire, il considère un groupe d'atomes pour lequel l'équation de Schrödinger dépendante du temps est résolue. Le champ électromagnétique intense est inclus dans l'hamiltonien dans lequel est pris en compte le couplage entre les électrons et les ions. D'autre part, la structure de bande et les états électroniques sont déterminés par une approche de type liaisons fortes.

Cette technique permet de déterminer l'évolution de la structure de bande électronique, l'excitation électronique et les déplacements d'un groupe d'atomes soumis à un champ électromagnétique d'intensité élevée. Les paramètres macroscopiques du cristal peuvent également être calculés : constante diélectrique ou bien susceptibilité électrique du second ordre.

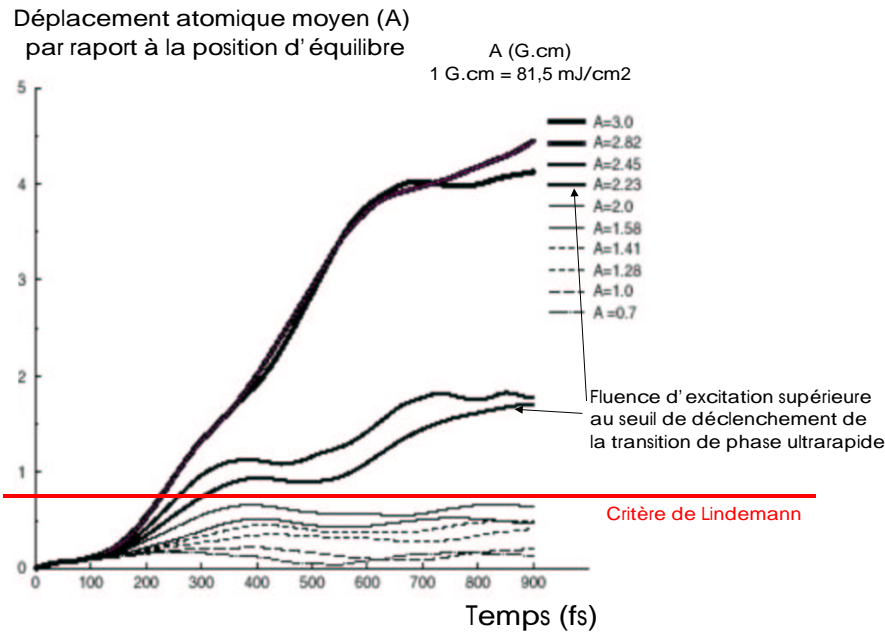


Figure 3.7 Courbes théoriques pour un échantillon d'InSb publiées par Allen et al. [ABD01]. Déplacement atomique moyen $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ en fonction du temps pour plusieurs valeurs du potentiel vecteur A (G.cm).

Les résultats des calculs pour un échantillon d'InSb sont présentés sur les courbes des figures 3.6 et 3.7 (impulsion laser d'une durée de 70 fs pour une énergie de 1,95 eV) [ABD01].

La figure 3.6 montre l'évolution du taux d'excitation de la bande de valence en fonction du temps pour différentes fluences d'excitation. La fluence laser est exprimée en fonction de l'amplitude du potentiel vecteur A en G.cm (1 G.cm est équivalent à une fluence de 81,5 mJ.cm⁻²). Le taux d'excitation de la bande de valence augmente rapidement, en une durée similaire à celle de l'excitation laser, puis reste constant à des valeurs élevées pouvant atteindre plus de 30% pour la fluence maximale considérée dans le calcul.

La figure 3.7 montre l'évolution des déplacements atomiques moyens en fonction du temps pour différentes fluences d'excitation. Les déplacements atomiques calculés peuvent être très importants, jusqu'à 4 Å, en moins d'une picoseconde. On peut estimer que les vitesses des atomes sont comprises entre 2 et 8 Å.ps⁻¹.

Le seuil de fusion non thermique est obtenu pour $A = 2,23$ G.cm, ce qui correspond à un taux d'excitation de la bande de valence de 20% et à des déplacements atomiques qui approchent 1 Å en quelques centaines de femtosecondes. Ces déplacements sont suffisants pour détruire l'ordre cristallin.

3.5 MODÉLISATION DE L'INTERACTION LASER/SEMICONDUCTEUR DANS L'ANTIMONIURE D'INDIUM

L'objectif des modélisations présentées dans cette partie est de déterminer l'évolution du champ électromagnétique du faisceau d'excitation laser et de la densité électronique en fonction du temps et de la profondeur dans le semiconducteur. Ces calculs permettront de contrôler la cohérence de nos résultats expérimentaux avec les études de spectroscopie visible et les modèles théoriques. En particulier, on souhaite vérifier la valeur expérimentale du seuil de déclenchement du mécanisme de fusion non thermique et de l'épaisseur des couches liquides avec nos simulations numériques.

Il faut bien souligner la limite des calculs effectués dans cette partie, car nous travaillons dans un régime de très forte excitation électronique (de l'ordre de 10^{22} porteurs par cm^{-3}) qui est mal connu. Nous effectuons nos calculs avec des modèles qui sont valides pour des densités de porteurs excités moins importante. En particulier, afin de rester dans le cadre de simulations simples, nous appliquons le modèle de Drude dans un régime d'excitation qui est situé en dehors de ses conditions usuelles d'utilisation.

On se limite dans un premier temps à la modélisation de la phase d'excitation laser. Les différents mécanismes de relaxation électronique seront ensuite évalués afin de déterminer leur contribution et leur importance relative durant l'interaction.

3.5.1 Mécanismes d'excitation électronique

3.5.1a Absorption interbande

L'absorption à un photon est le principal mécanisme d'absorption des photons dans un semiconducteur. Un photon, dont l'énergie est supérieure au gap, crée un électron en bande de conduction et un trou en bande de valence. Dans l'InSb, l'énergie d'un photon incident est de 1,55 eV et le gap est de 0,18 eV.

Le coefficient d'absorption linéaire α est défini de manière macroscopique par la relation suivante :

$$\frac{dF}{dz} = -\alpha F \quad (3.3)$$

où F est la fluence et z est une direction normale à la surface de l'échantillon. La fluence transmise F_{trans} à travers une tranche élémentaire de matériau, d'épaisseur dz , est donnée par :

$$F_{trans} = F_{inc}(1 - R) \exp(-\alpha dz) \quad (3.4)$$

où le faisceau incident possède une fluence F_{inc} et R est le coefficient de réflexion du solide.

Le coefficient d'absorption α est lié à k la partie imaginaire de l'indice complexe \bar{n} par les relations suivantes :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \bar{n}^2 = (n + ik)^2 \quad (3.5)$$

$$\alpha = 4\pi \frac{k}{\lambda} \quad (3.6)$$

où ϵ est la constante diélectrique, \bar{n} est l'indice complexe, n est l'indice de réfraction réel, et λ est la longueur d'onde.

La valeur du coefficient d'absorption linéaire dans l'InSb est $\alpha = 10^7 \text{ m}^{-1}$ [Sem91].

L'absorption non linéaire (multiphotonique) se produit lorsque plusieurs photons sont absorbés pour créer un électron en bande de conduction et un trou en bande de valence. La contribution de ce mécanisme est d'autant plus grande que l'intensité laser est élevée.

Le mécanisme d'absorption à deux photons est décrit par la relation suivante :

$$\frac{dF}{dz} = -\alpha F - \frac{\beta}{\tau_{laser}} F^2 \quad (3.7)$$

Le coefficient d'absorption à deux photons β est une valeur moyenne, il est normalisé par rapport à la durée de l'impulsion laser τ_{laser} et a pour dimension des m.W^{-1} .

Il existe, dans la littérature, des expressions pour calculer la valeur du coefficient d'absorption à deux photons β qui tiennent compte de la structure de bande de l'InSb et de la densité électronique [PWJ⁺79] [JPD80]. Néanmoins, l'évolution de la valeur de β pour des densités électroniques aussi élevées que 10^{22} cm^{-3} n'est pas bien connue dans l'InSb. On peut estimer que la valeur du coefficient d'absorption à deux photons est de l'ordre de $\beta = 130 \text{ cm.GW}^{-1}$ [Wei81].

3.5.1b Absorption intrabande

L'absorption par les porteurs libres est un processus intrabande. Un porteur excité, par exemple un électron dans la bande de conduction, absorbe un photon par l'intermédiaire d'un phonon ou d'une impureté ionisée.

Le schéma de la figure 3.8 illustre le processus d'absorption intrabande dans le cas où un phonon est choisi pour médiateur. Sur la figure, un électron situé dans la bande de conduction avec un faible excès d'énergie est excité par un

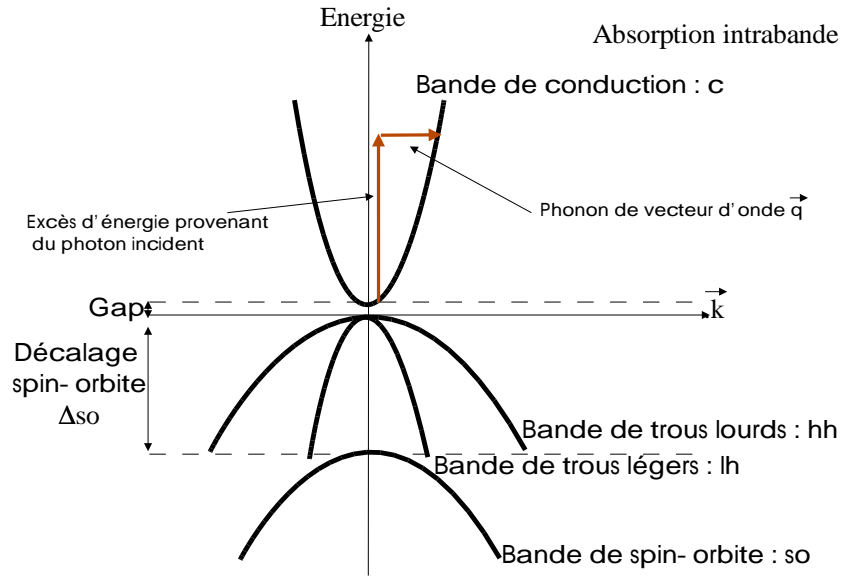


Figure 3.8 Schéma de principe de l'absorption intrabande.

photon de l'impulsion laser incidente dans un état d'énergie supérieure de la bande de conduction. Un phonon est émis durant ce processus de manière à conserver l'énergie et la quantité de mouvement.

La probabilité de transition par unité de temps d'un électron, de son état initial vers un état excité, par l'intermédiaire de ce mécanisme peut être calculé par la méthode des perturbations au second ordre. A température ambiante et à faible densité, l'absorption intrabande est de l'ordre de 10^2 m^{-1} dans l'InSb. Cette valeur est fonction de la densité de porteurs et de la température [See91].

3.5.1c Excitation laser à haut flux

Lors de l'excitation laser, les paires électron-trou excitées sont liées par l'interaction coulombienne et constituent ce que l'on appelle un exciton. La fonction d'onde d'un exciton s'apparente à celle d'un atome hydrogénoïde avec ses états liés et son continuum.

Lorsque l'on augmente l'amplitude de la fluence laser, la densité d'excitons augmente et ils interagissent les uns avec les autres ou bien avec des porteurs libres.

A des fluences d'excitation plus élevées, les excitons perdent leur identité. Lorsque la distance moyenne électron-trou devient comparable ou inférieure

au rayon de Bohr de l'exciton, la densité de Mott est atteinte et l'on parvient dans un régime collectif appelé plasma électron-trou³ [Zim88] [Kli95].

Dans la gamme de fluence d'excitation considérée dans cette thèse (de quelques mJ.cm^{-2} à une centaine de mJ.cm^{-2}), on atteint immédiatement cette phase collective de plasma électron-trou sur le front montant de l'impulsion laser.

Dans ce régime, trois effets sont principalement responsables des changements des propriétés optiques d'un semiconducteur, c'est à dire de la modification de la constante diélectrique : le remplissage de bande et la saturation qui en résulte, la renormalisation de la structure de bande et la réponse des porteurs libres [STvdL00].

Pour décrire correctement l'**effet du remplissage des bandes**, il est nécessaire de connaître la distribution des porteurs dans la structure de bande. Comme le plasma possède une température élevée, il est raisonnable de considérer, en première approximation, que les porteurs sont répartis de manière uniforme sur l'ensemble de la première zone de Brillouin. La variation de la constante diélectrique $\Delta\epsilon_{sat}$ due à cet effet peut s'écrire [BA82] :

$$\Delta\epsilon_{sat} = -(\epsilon_f - 1) \frac{N_{eh}}{N_v} \quad (3.8)$$

où N_v est le nombre total d'états disponibles (par unité de volume) dans la bande de valence, N_{eh} est la densité de paires électron-trou et ϵ_f est la constante diélectrique à froid.

Un autre effet lié au remplissage des bandes est celui de la saturation des coefficients d'absorption (diminution de l'absorption due au fait que moins d'états sont disponibles pour réaliser les transitions). En première approximation, ce mécanisme est pris en compte en multipliant les coefficients d'absorption par un facteur $(1 - \frac{N_{eh}}{N_c})$, où N_{eh} est la densité de paires électron-trou et N_c est le nombre total d'états disponibles (par unité de volume) dans la bande de conduction (l'évaluation de N_v et N_c est effectuée dans l'annexe II).

La **renormalisation des bandes d'énergie** décrit la variation d'énergie des porteurs due aux interactions multiples qui se produisent dans le plasma excité. On peut traiter cette modification par un décalage de l'énergie des bandes, ce qui se traduit par une diminution du gap qui est proportionnelle à la densité de porteurs au cube. La description de cet effet est délicate pour de très fortes densités. Le changement induit sur la constante diélectrique $\Delta\epsilon_{renorm}$ peut être estimé par un décalage en énergie qui correspond à un décalage du spectre optique, c'est à dire [ACS84] [RZWD90] :

³On considère des excitons de Wannier (électrons et trous faiblement liés). Le rayon de Bohr de l'exciton correspond à $a_B = \frac{\epsilon_r a_0}{m_{eff}}$, où $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,5 \text{ \AA}$, et m_{eff} est la masse effective (sans dimension). Dans l'InSb, $a_B = 590 \text{ \AA}$.

$$\Delta\epsilon_{renorm} = \epsilon_f(\hbar\omega + \Delta E_g) - \epsilon_f(\hbar\omega) \quad (3.9)$$

où ΔE_g est la variation de la valeur du gap.

En présence d'un plasma électron-trou, on peut tenir compte de l'influence de la **réponse des porteurs libres** par le modèle de Drude. Nous faisons l'hypothèse que ce modèle reste valide pour la très forte densité électronique (10^{22} cm^{-3}) considérée dans nos conditions expérimentales. La variation de la constante diélectrique $\Delta\epsilon_{drude}$ est alors fonction de la densité de porteurs excités :

$$\Delta\epsilon_{drude} = -\frac{N_{eh}e^2}{\epsilon_o m_e m_{opt} \omega^2} \frac{1}{1 + i\frac{1}{\omega\tau_D}} = -\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{1}{1 + i\frac{1}{\omega\tau_D}} \quad (3.10)$$

où τ_D est la constante de relaxation de Drude, N_{eh} est la densité de paires électron-trou et m_{opt} est la masse optique⁴. On définit la fréquence plasma par

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_{eh}e^2}{\epsilon_o m_e m_{opt}}}.$$

Lorsque l'on prend en compte ces trois mécanismes (remplissage des bandes, renormalisation des bandes et porteurs libres), la valeur de la constante diélectrique est donnée par la relation suivante :

$$\epsilon = \epsilon_f + \Delta\epsilon_{sat} + \Delta\epsilon_{renorm} + \Delta\epsilon_{drude} \quad (3.11)$$

$$\epsilon = 1 + (\epsilon_f(\hbar\omega + \Delta E_g) - 1) \frac{N_v - N_{eh}}{N_v} - \frac{N_{eh}e^2}{\epsilon_o m_e m_{opt} \omega^2} \frac{1}{1 + i\frac{1}{\omega\tau_D}} \quad (3.12)$$

On souhaite évaluer quelle est l'importance relative de ces trois processus sur les propriétés optiques de l'échantillon d'InSb. On calcule l'évolution de la réflectivité R en fonction de la densité de paires électron-trou N_{eh} à l'aide de la relation suivante :

$$R = \left| \frac{\epsilon^{1/2} - 1}{\epsilon^{1/2} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

Les deux cas suivants sont considérés :

- 1. Prise en compte de l'influence des trois mécanismes sur la valeur de la constante diélectrique.
- 2. Seul l'effet de la réponse des porteurs libres sur la valeur de la constante diélectrique est pris en compte.

⁴La masse optique est sans dimension, elle correspond à une moyenne effectuée sur la répartition de la population de porteurs sur l'ensemble de la structure de bande [STvdL00]. La valeur de la masse optique est comprise entre 0,015 et 1 (respectivement la masse optique à froid et celle de l'électron libre).

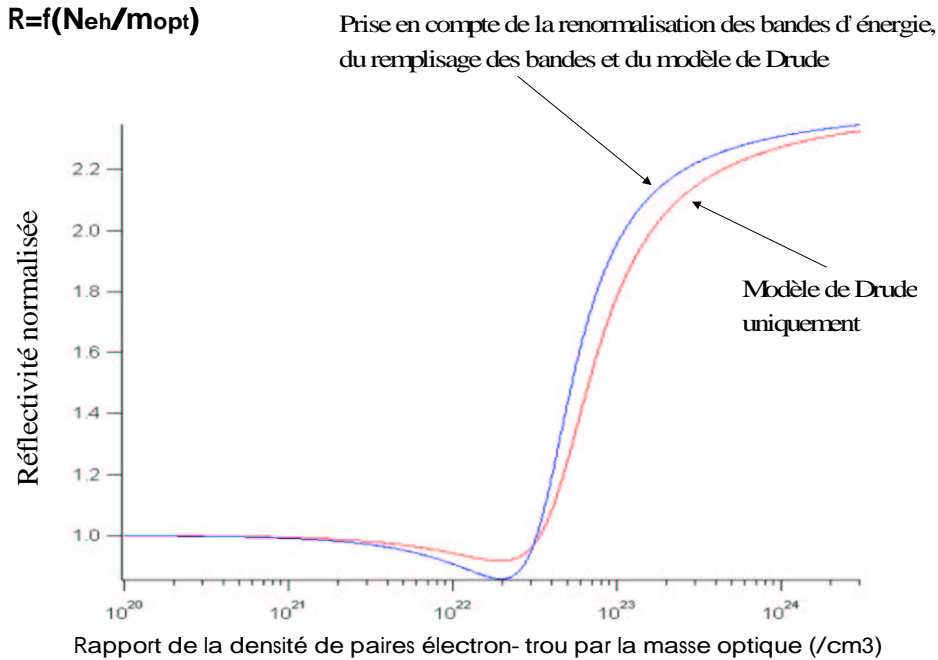


Figure 3.9 Réflectivité normalisée en fonction de la densité de paires électron-trou divisée par la masse optique dans l'InSb. La première courbe est calculée en prenant en compte uniquement la réponse des porteurs libres, c'est à dire : $\epsilon = \epsilon_f - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{1}{1+i\frac{\omega}{\omega_D}}$. La seconde courbe est calculée en tenant compte des trois mécanismes qui se produisent à haut flux (remplissage des bandes, renormalisation des bandes d'énergie et réponse des porteurs libres). Pour tracer la courbe, on considère que la constante de relaxation de Drude est constante et $\tau_D = 8.10^{-16}$ s.

La figure 3.9 montre l'évolution théorique de la réflectivité normalisée en fonction de la densité de paires électron-trou divisée par la masse optique ($R = f\left(\frac{N_{eh}}{m_{opt}}\right)$) pour ces deux cas.

On s'aperçoit que l'évolution de la réflectivité est principalement dictée par la réponse des porteurs libres via le modèle de Drude. En conséquence, on considère que la modification de la constante diélectrique peut se calculer uniquement à l'aide du modèle de Drude, on ne tiendra compte dans notre modèle ni du remplissage des bandes (sauf à travers la saturation de l'absorption), ni de la renormalisation des bandes d'énergies.

Dans le cadre du modèle de Drude, deux paramètres devront être déterminés pour comparer nos simulations numériques aux résultats expérimentaux : la masse optique m_{opt} et la constante de relaxation de Drude τ_D .

Pour déterminer la constante de relaxation de Drude τ_D , on s'intéresse à la valeur du minimum de réflectivité en fonction de la densité électronique (cf. figure 3.9). Ce minimum correspond à la densité électronique pour laquelle la

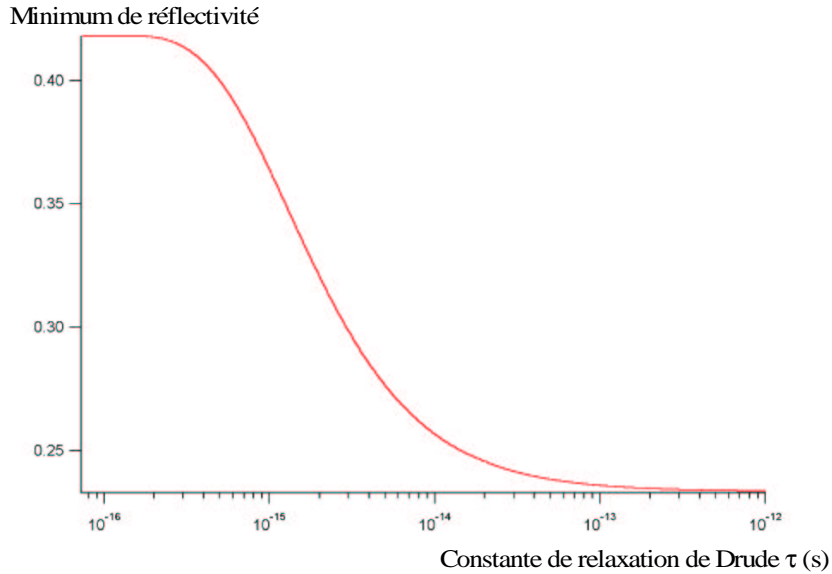


Figure 3.10 Evolution théorique du minimum de réflectivité en fonction de la constante de relaxation de Drude dans l'InSb.

partie réelle de la constante diélectrique est égale à l'unité. La valeur de la réflectivité minimale ne dépend alors que de l'amplitude de la partie imaginaire de la constante diélectrique qui, dans le cadre du modèle de Drude, est fonction de la constante de relaxation τ_D .

On peut donc calculer la fonction qui relie l'évolution du minimum de réflectivité de l'InSb pour une valeur croissante de la constante de relaxation τ_D (cf. figure 3.10).

Pour des densités faibles, la constante de relaxation de Drude est déterminée par les collisions porteurs/phonons (τ_D est alors proche de 10^{-13} s). A haute densité les collisions porteurs/porteurs doivent fixer sa valeur (τ_D est de l'ordre de 10^{-15} s) [HCB⁺84].

3.5.2 Modélisation de l'absorption

Les mécanismes d'absorption présentés en 3.5.1 sont utilisés pour modéliser l'absorption de l'énergie laser dans le semiconducteur. Nous simulons l'absorption d'un faisceau laser en polarisation P incident sur un échantillon d'InSb (111).

Dans ces modélisations, nous considérons un cristal semi-infini car les échantillons sont épais (1 mm) ; nous ne prenons en compte qu'une dimension d'espace z (selon la direction normale à la surface de l'échantillon), car la dimension

de la tache focale laser d'excitation ($300 \mu\text{m}$) est bien supérieure à la profondeur de pénétration de l'impulsion infrarouge (échantillon absorbant avec une profondeur de pénétration de $0,1 \mu\text{m}$).

L'échantillon est divisé en une série de couches parallèles à la surface. Chaque couche est caractérisée par une constante diélectrique propre, ainsi que par son champ électromagnétique transmi et réfléchi.

i Expression des équations de Maxwell dans un milieu absorbant

Les expressions du champ magnétique B et du champ électrique E sont les suivantes :

$$B = B_o \exp i(\omega t - \bar{n} \frac{w}{c} r + \phi_B) \quad (3.13)$$

$$E = E_o \exp i(\omega t - \bar{n} \frac{w}{c} r + \phi_E) \quad (3.14)$$

où B_o et E_o sont respectivement l'amplitude du champ magnétique et du champ électrique, ϕ_B et ϕ_E sont des termes de phase.

Dans un milieu absorbant, on utilise les équations de Maxwell suivantes (on suppose que les conditions $\frac{\partial \epsilon}{\partial t} E \ll \epsilon \frac{\partial E}{\partial t}$ et $\frac{\partial \epsilon}{\partial z} E \ll \epsilon \frac{\partial E}{\partial z}$ sont vérifiées) [KF86] :

$$\epsilon \nabla \cdot E = 0 \quad (3.15)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (3.16)$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (3.17)$$

$$\nabla \times B = \mu \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad (3.18)$$

Le champ magnétique est lié avec le champ électrique par la relation suivante :

$$B = \frac{k \times E}{\omega} \quad (3.19)$$

L'intensité du champ électromagnétique est donnée par la valeur moyenne du vecteur de Poynting, soit :

$$I = n \left(\frac{\epsilon_o c}{2} |E|^2 \right) \quad (3.20)$$

On considère que l'impulsion laser a une forme spatio-temporelle gaussienne. L'énergie mesurée expérimentalement E_{exp} est liée au champ électrique par l'expression suivante :

$$E_{exp} = \frac{c \epsilon_o}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{2t^2}{\tau_{laser}^2} \right) \cdot dt \int_0^{+\infty} |E_o|^2 \exp \left(-\frac{2r^2}{W_o^2} \right) \cdot 2\pi r dr \quad (3.21)$$

où W_o est le diamètre à $1/e$ de la tache laser sur l'échantillon, τ_{laser} est la durée à $1/e$ de l'impulsion laser et E_o est l'amplitude du champ électrique.

Les équations 3.21 et 3.19 permettent de relier la fluence d'excitation laser au champ magnétique incident sur la surface de l'échantillon à chaque instant. Afin de déterminer le champ magnétique pour chaque tranche de l'échantillon, on utilise les conditions de continuité du champ sur chaque interface : les champs électrique et magnétique transverses sont continus sur chaque interface (le milieu considéré est non magnétique).

ii Absorption de l'impulsion laser

L'atténuation du faisceau lors de sa propagation à travers une tranche de l'échantillon est due aux mécanismes d'absorption.

L'absorption linéaire est représentée par le coefficient d'absorption linéaire $\alpha_l = \alpha_o + \alpha_{pl}$. Il est composé du coefficient d'absorption interbande (coefficient d'absorption linéaire à froid) α_o et du coefficient d'absorption dû aux porteurs libres α_{pl} . L'absorption par les porteurs libres est prise en compte dans le coefficient d'absorption linéaire par l'intermédiaire de la variation de la constante diélectrique qui est calculée à l'aide du modèle de Drude (relations 3.6 et 3.10).

L'absorption totale du faisceau laser est prise en compte avec le coefficient d'absorption totale $\alpha_{tot} = \alpha_l + \alpha_{nl}$ où α_l représente l'absorption linéaire et α_{nl} représente l'absorption non linéaire. On suppose que l'absorption non linéaire s'écrit : $\alpha_{nl} = \beta \cdot I$, où l'on considère en première approximation que ces termes sont constants.

Pour tenir compte de l'atténuation du faisceau lors de sa propagation dans une tranche de l'échantillon, on utilise alors l'équation 3.4 (dans laquelle on remplace α par α_{tot}).

Pour valider l'approximation utilisée pour le calcul de l'absorption non linéaire, on estime quelle doit être la valeur du coefficient d'absorption à deux photons β pour être égale à l'absorption linéaire avec une fluence d'excitation absorbée de 160 mJ.cm^{-2} (c'est la fluence d'excitation maximale que nous utilisons). Si on tient compte de l'absorption interbande et de l'absorption par les porteurs libres (absorption linéaire totale), alors pour $\beta = 9000 \text{ cm.GW}^{-1}$, l'absorption à deux photons est équivalente à l'absorption linéaire.

L'ordre de grandeur que nous avons estimé pour l'absorption à deux photons dans l'InSb est $\beta = 130 \text{ cm.GW}^{-1}$ (cf. section 3.5.1a). L'absorption à deux photons est au moins un ordre de grandeur inférieure à l'absorption linéaire totale pour une fluence d'excitation de 160 mJ.cm^{-2} . Nous en concluons que l'approximation utilisée pour tenir compte de l'absorption non linéaire aura un effet négligeable sur les résultats des calculs.

iii Densité de paires électron-trou produites par l'impulsion laser

La densité de paires électron-trou dans chaque tranche est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\alpha F + \frac{\beta F^2}{\tau_{laser}} \right) \quad (3.22)$$

iv Limites du modèle

Il faut souligner que ce code n'est valable que pour simuler la phase d'excitation électronique dans l'échantillon semiconducteur. Il ne modélise ni la relaxation du plasma électron-trou, ni le mécanisme de fusion non thermique lui-même. Il suppose également que l'absorption à deux photons reste inférieure à l'absorption linéaire pour les fluences qui nous intéressent. Enfin, l'hypothèse la plus forte utilisée dans nos simulation concerne la validité du modèle de Drude dans le régime de forte excitation électronique dans lequel nous travaillons.

Dans la suite, nous allons examiner dans l'InSb l'influence des différents paramètres utilisés dans ce modèle sur le profil de densité électronique, le profil de l'intensité laser dans le matériau et l'évolution de la réflectivité en fonction du temps.

3.5.2a Influence des différents mécanismes d'absorption

La figure 3.11 représente l'évolution de la densité électronique en fonction de la profondeur dans l'échantillon⁵. Pour chacune des courbes seuls certains processus d'absorption des photons sont pris en compte :

- 1. seule l'absorption à un photon est considérée : le profil de densité électronique présente une décroissance de type exponentielle⁶.
- 2. absorption à un et deux photons : on observe une correction du profil de densité qui se manifeste par un raidissement du gradient de densité électronique et une augmentation de la valeur de la densité à la surface de l'échantillon.
- 3. absorption linéaire et par les porteurs libres : le gradient de densité électronique devient beaucoup plus important et l'essentiel de l'énergie laser reste confinée près de la surface.
- 4. absorption à un photon, deux photons et par les porteurs libres : très faible modification par rapport au point 3. ; on observe un raidissement

⁵Dans l'ensemble des calculs de cette partie, la valeur du pas en espace est de 60 Å alors que celle du pas en temps est de 1 fs.

⁶On peut observer sur la figure 3.11 que le profil de la courbe n'est pas exponentielle. En effet, pour la fluence considérée, l'excitation électronique est proche du nombre d'états disponibles dans la bande de conduction et on observe une saturation de la valeur de la densité électronique près de la surface.

Profils de densité électronique en fonction des mécanismes d'absorption

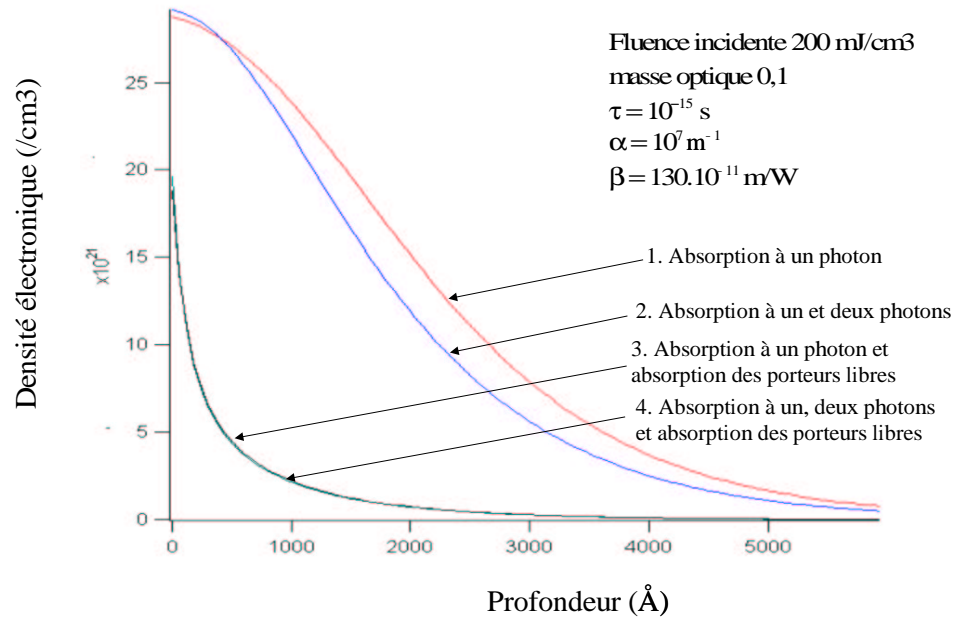


Figure 3.11 Evolution de la densité électronique en fonction de la profondeur pour les différents mécanismes d'absorption. Ce profil est calculé pour un temps situé après la phase d'excitation (on ne tient pas compte des mécanismes de relaxation et le profil de densité électronique reste constant après le passage de l'impulsion laser).

du gradient de densité électronique et une augmentation de la valeur de la densité à la surface de l'échantillon.

Ces simulations montrent que le comportement de l'absorption est principalement contrôlée par la réponse des porteurs libres.

3.5.2b Influence de la masse optique

La figure 3.12 présente le profil de densité électronique en fonction de la valeur de la masse optique. L'évolution en fonction du temps de la réflectivité associée est indiquée sur la figure 3.13.

On observe que pour une masse optique croissante la densité électronique devient plus élevée. Pour les densités les plus importantes, près de la surface de l'échantillon la densité devient constante, car l'onde laser pénètre plus en profondeur du fait de la saturation du nombre d'états disponibles.

La valeur de la densité électronique observée sur la figure 3.12 est principalement contrôlée par le modèle de Drude. On constate sur la figure 3.13 que pour une masse optique croissante, le champ laser est davantage réfléchi. Avec une

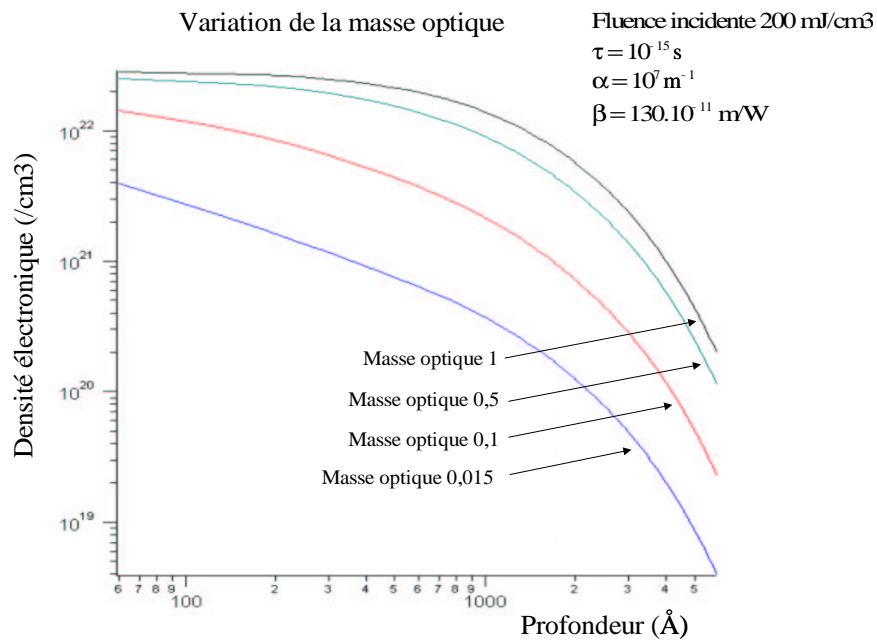


Figure 3.12 Evolution de la densité électronique en fonction de la profondeur pour différentes valeurs de la masse optique. Ce profil est calculé pour un temps situé après la phase d'excitation (on ne tient pas compte des mécanismes de relaxation et le profil de densité électronique reste constant après le passage de l'impulsion laser).

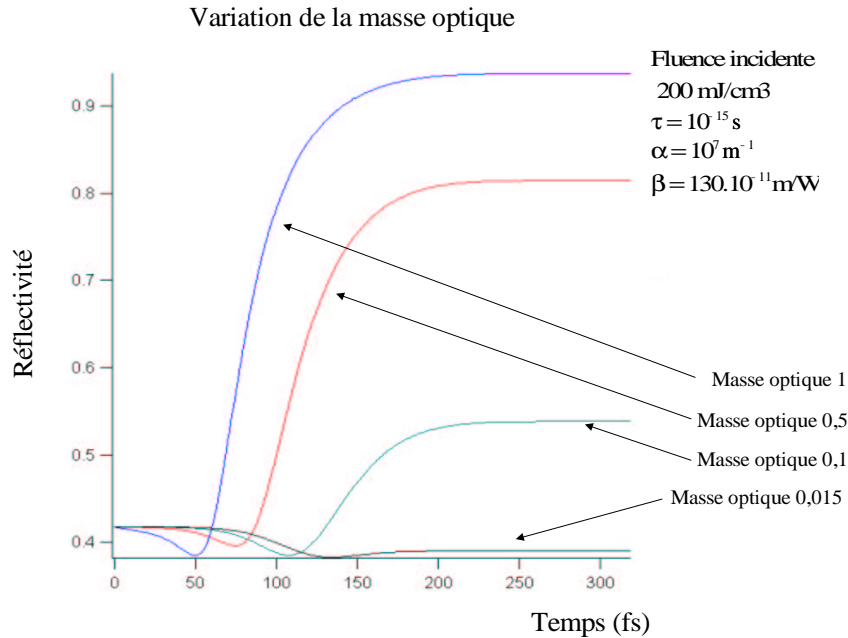


Figure 3.13 Evolution temporelle de la réflectivité pour différentes valeurs de la masse optique.

masse optique faible, on parvient rapidement à la densité critique pour laquelle la réflectivité de l'échantillon devient croissante. Au contraire, nous pouvons observer que plus la valeur de la masse optique est élevée et plus l'énergie laser est absorbée.

3.5.2c Influence de la constante de relaxation τ

La figure 3.14 présente l'évolution du profil de densité électronique en fonction de la valeur de la constante de relaxation de Drude τ . On observe que plus τ est faible, plus la densité électronique en surface est élevée. De même, plus τ est important et moins l'amplitude du gradient de densité électronique est élevée.

L'évolution en fonction du temps de la réflectivité est indiquée sur la figure 3.15. On peut vérifier que la valeur du minimum de réflectivité est fonction de la constante de relaxation (voir figure 3.10). Lorsque τ augmente, l'amplitude du creux marquant le minimum de réflectivité augmente.

3.5.2d Influence du coefficient d'absorption à deux photons

Sur la figure 3.16, le profil de densité électronique est présenté en fonction de la valeur du coefficient à deux photons. On a déjà vu que le profil de densité électronique avec un coefficient $\beta = 130$ cm.GW⁻¹ est très proche de celui

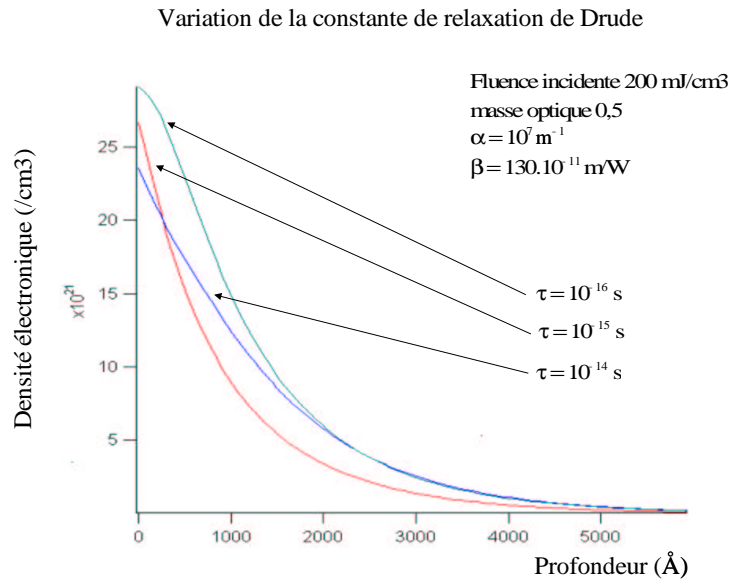


Figure 3.14 Evolution de la densité électronique en fonction de la profondeur pour différente valeur de la constante de relaxation. Ce profil est calculé pour un temps situé après la phase d'excitation (on ne tient pas compte des mécanismes de relaxation et le profil de densité électronique reste constant après le passage de l'impulsion laser).

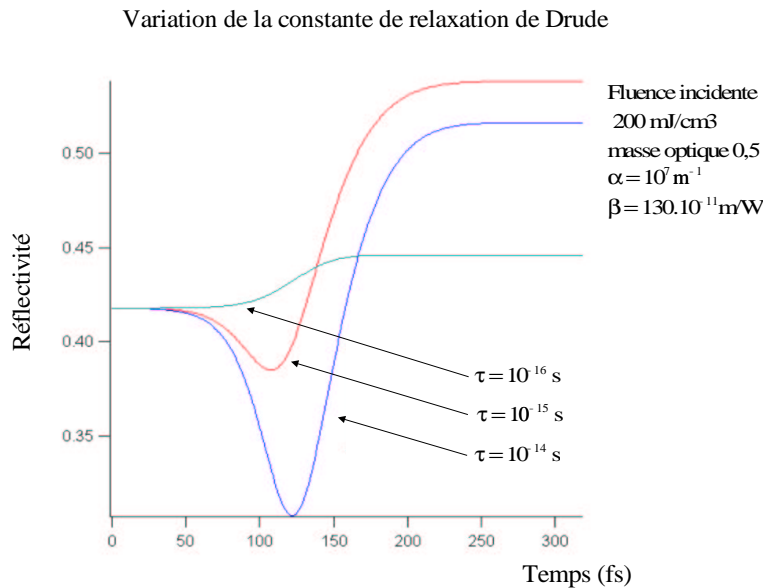


Figure 3.15 Evolution temporelle de la réflectivité pour différentes valeur de la constante de relaxation.

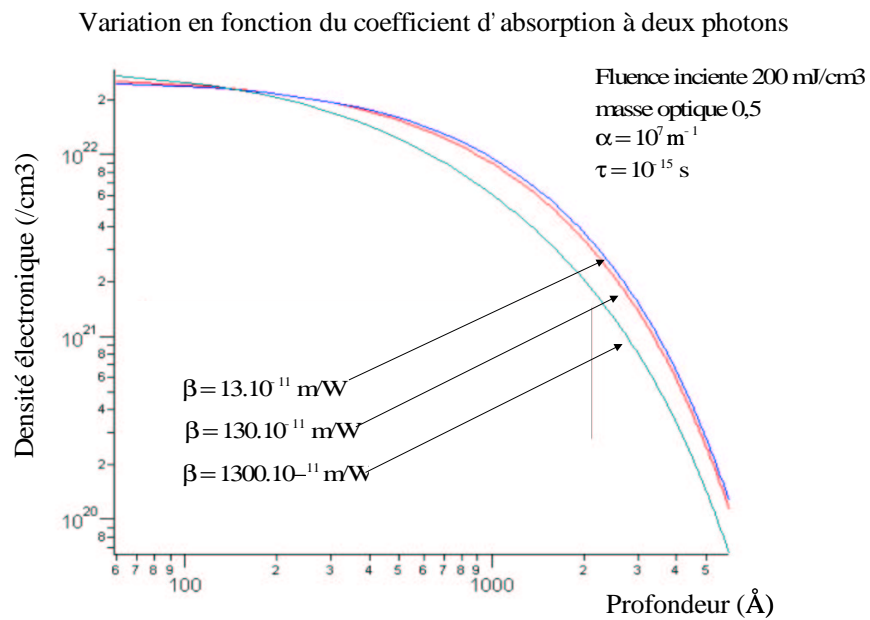


Figure 3.16 Evolution de la densité électronique en fonction de la profondeur pour différentes valeurs du coefficient d'absorption à deux photons. Ce profil est calculé pour un temps situé après la phase d'excitation (on ne tient pas compte des mécanismes de relaxation et le profil de densité électronique reste constant après le passage de l'impulsion laser).

obtenu en ne prenant en compte que l'absorption linéaire (figure 3.11). L'allure du profil de densité électronique reste inchangé pour une valeur inférieure du coefficient d'absorption à deux photons. Par contre, la valeur de la densité électronique à la surface augmente pour une valeur croissante de β (la densité électronique est limitée par le nombre d'états disponibles dont on est déjà proche près de la surface) et le gradient de densité devient plus important.

3.5.2e Influence de la fluence d'excitation laser

Les figures 3.17 et 3.18 représentent la fluence laser (lors du passage de la partie crête de l'impulsion laser) et la densité électronique en fonction de la profondeur dans l'échantillon. On a choisi les paramètres suivants pour effectuer ces calculs : $\tau = 8.10^{-16}$, $m_{opt} = 0,5$ et $\beta = 130 \text{ cm.GW}^{-1}$. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs de la fluence laser absorbée : 120, 60, 12 et 6 mJ.cm^{-2} .

Nous pouvons observer que plus la fluence incidente est élevée et plus le profil de la fluence laser dans l'échantillon est éloigné d'une décroissance exponentielle du fait de l'absorption due aux porteurs libres. Le dépôt de l'énergie laser reste confiné à la surface de l'échantillon et, pour une fluence incidente de 200 mJ.cm^{-2} , la fluence laser chute d'un ordre de grandeur sur une profondeur de 800 Å.

La profondeur de pénétration du laser ($1/e$) ainsi que le gradient de densité électronique en fonction de la fluence d'excitation absorbée sont présentés sur la table 3.1.

Fluence laser absorbée	Profondeur de pénétration à $1/e$ du laser (Å)	densité électronique à $1/e$ (Å)
120 (mJ.cm^{-2})	190	700
60 (mJ.cm^{-2})	370	740
12 (mJ.cm^{-2})	800	940
6 (mJ.cm^{-2})	1000	1000

Table 3.1 Profondeur de pénétration à $1/e$ de la fluence laser et gradient de densité électronique mesuré par la densité électronique à $1/e$.

On constate que les gradients de densité électronique et laser sont d'autant plus raides que la fluence d'excitation est élevée. Par contre, pour une fluence absorbée de 6 mJ.cm^{-2} , la profondeur à $1/e$ est proche de la profondeur de pénétration à froid dans l'InSb [Sem91].

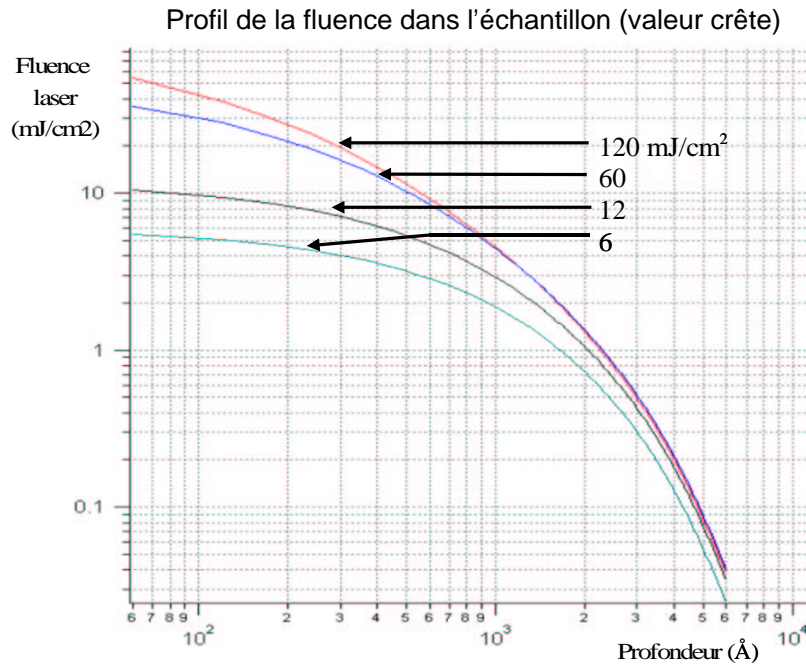


Figure 3.17 Evolution de la fluence laser en fonction de la profondeur dans l'échantillon d'InSb lors du passage du pic de l'impulsion laser. Ce profil est calculé pour le temps correspondant au passage de la valeur maximale de l'impulsion laser gaussienne (valeur crête).

3.5.3 Mécanismes de relaxation électronique

La relaxation est l'évolution irréversible d'un système vers l'équilibre. De nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années sur les mécanismes de relaxation électronique en régime femtoseconde [Cam98].

Le principal mécanisme de relaxation à haute intensité est dû aux processus collisionnels entre les différents porteurs. Ceux-ci font évoluer le système vers la distribution de Fermi Dirac qui est la plus probable. Par contre, la diminution de l'énergie totale est due au couplage du gaz d'électrons avec le réseau cristallin et aux recombinaisons de paires électron-trou.

Dans cette partie, on cherche à évaluer si ces différents mécanismes sont assez rapides pour jouer un rôle durant l'excitation, ainsi que leur importance vis à vis du mécanisme de fusion non thermique.

3.5.3a Collisions entre porteurs

Lors du passage de l'impulsion laser, les populations de porteurs sont hors équilibre et essentiellement localisées dans la structure de bande aux vecteurs d'ondes correspondant aux transitions optiques.

La redistribution des porteurs dans la structure de bande par les mécanismes de

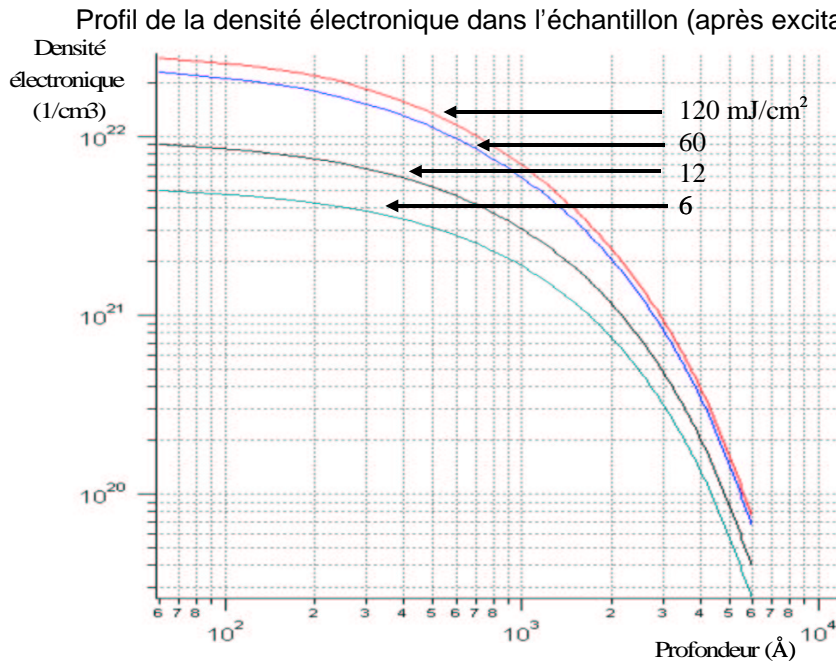


Figure 3.18 Evolution de la densité électronique en fonction de la profondeur dans l'échantillon d'InSb. Ce profil est calculé pour un temps situé après la phase d'excitation (on ne tient pas compte des mécanismes de relaxation et le profil de densité électronique reste constant après le passage de l'impulsion laser).

collisions conditionne le comportement des processus d'absorption (valeurs de la masse optique et des coefficients d'absorption) ou de relaxation de l'énergie électronique. Néanmoins, l'étude de la dynamique des porteurs en régime femtoseconde est complexe et n'est pas justifiée dans le cadre de cette thèse. Nous ne tenons donc pas compte de ces processus dans nos calculs.

Les mécanismes de collisions entre porteurs (électrons et trous) sont rapides et efficaces. On peut donc considérer que pour un taux d'excitation électronique aussi important que 10^{22} cm⁻³, les porteurs sont distribués de manière homogène sur la structure de bande lors de l'excitation. Une fois l'excitation électronique terminée (une centaine de femtosecondes après le passage de l'impulsion infrarouge), il est raisonnable de dire que la population de chaque type de porteurs est représentée par une distribution de Fermi-Dirac, caractérisée par une température T_e unique.

3.5.3b Recombinaison radiative

Ce mécanisme correspond à la recombinaison d'un électron avec un trou de même vecteur d'onde. C'est un mécanisme lent : dans le cas de l'InSb intrinsèque, la valeur de la constante de relaxation est de $0,62 \mu\text{s}$ [YC96]. A haute densité, le nombre de recombinaisons augmente et la constante de relaxation

peut alors devenir de l'ordre de la picoseconde car l'émission devient stimulée [Cam98].

Nous ne tiendrons donc pas compte des recombinaisons radiatives durant la phase d'excitation et durant le mécanisme de fusion non thermique.

3.5.3c Recombinaison Auger

La recombinaison Auger correspond à l'excitation d'un électron, situé dans la bande de conduction, vers un niveau d'énergie supérieure suite à la recombinaison d'une paire électron-trou.

Le corollaire de ce mécanisme est l'ionisation par impact qui correspond à la création d'une paire électron-trou à la suite d'une collision d'un électron énergétique situé dans la bande de conduction avec un électron situé dans la bande de valence.

Le principal effet de l'ionisation par impact est l'augmentation de la densité de porteur et la diminution de la température électronique dans le matériau. La recombinaison Auger a quant à elle un effet inverse.

L'effet Auger domine les mécanismes de recombinaison de porteurs pour des densités élevées. Néanmoins, son comportement aux densités électroniques qui nous intéressent (plus de 10^{21} cm^{-3}) est mal connu dans l'InSb. On peut trouver dans la littérature des études réalisées pour des densités inférieures : jusqu'à 10^{18} cm^{-3} [BL58] [CBV⁺95] .

Pour des densités supérieures à 10^{21} cm^{-3} , l'efficacité de l'effet Auger diminue du fait de l'écrantage du potentiel coulombien et du remplissage des bandes. Le temps de recombinaison décroît jusqu'à 6 ps dans le silicium et on observe également dans le même matériau un chauffage, dû à l'effet Auger, plusieurs dizaines de picosecondes après l'excitation par l'impulsion laser [Yof80] [DS86]. D'après ces arguments nous considérons qu'il est raisonnable de négliger l'effet Auger durant l'excitation laser et durant le mécanisme de fusion non thermique.

3.5.3d Emission de phonons

En régime femtoseconde, la perte d'énergie du système électronique la plus importante s'effectue par émission de phonons optiques longitudinaux (LO), car c'est le seul mécanisme assez rapide pour émettre un phonon en moins d'une picoseconde. L'émission des autres types de phonons (TO, LA, TA) se produit à des échelles de temps plus longues (plusieurs picosecondes ou dizaines de picosecondes) [See91]. Nous allons donc nous intéresser essentiellement à

l'émission des phonons optiques longitudinaux par interaction de Fröhlich dans les matériaux polaires⁷.

Nous allons estimer la contribution des phonons LO à la relaxation et montrer qu'il n'est pas nécessaire d'en tenir compte dans nos calculs.

La probabilité par unité de temps d'émission ou d'absorption peut être calculée par la règle d'or de Fermi. Pour un électron dans un état \vec{k} (associé à l'énergie $E_{\vec{k}}$) qui émet un phonon \vec{q} et aboutit à l'état \vec{k}' (associé à l'énergie $E_{\vec{k}'}$), cette probabilité $W_{\vec{k},\vec{k}'}$ peut s'écrire de la manière suivante (le signe inférieur correspond à l'absorption) [Mah86] :

$$W_{\vec{k},\vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k', n_{\vec{q}}' | H_{e-ph} | k, n_{\vec{q}} \rangle|^2 \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} \pm \hbar\omega_{LO}) \quad (3.23)$$

$$W_{\vec{k},\vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 \hbar \omega_{LO}}{q^2 2V \epsilon_o} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right) \left(n_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta(\vec{k}' - \vec{k} \pm \vec{q}) \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} \pm \hbar\omega_{LO}) \quad (3.24)$$

où H_{e-ph} est l'hamiltonien décrivant l'interaction électron-phonon optique polaire, $\hbar\omega_{LO}$ est l'énergie d'un phonon LO, V est le volume de la cellule élémentaire, $\epsilon(0)$ et ϵ_{∞} sont respectivement la permittivité statique et la permittivité à haute fréquence.

Le nombre de phonons LO dans le mode \vec{q} est décrit par $n_{\vec{q}}$ dont la valeur à l'équilibre (à une température ambiante de 300 K) peut être calculée : $n_{\vec{q}} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}) - 1} = 0,72$. On doit donc tenir compte de cette population dans le calcul, et le processus d'absorption n'est pas négligeable.

L'expression de la variation de la fonction de distribution $f_{e,\vec{k}}$ des électrons ayant le vecteur d'onde \vec{k} est la suivante :

$$\frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} = \int \frac{1}{(2\pi)^3} \left(W_{\vec{k}',\vec{k}} f_{e,\vec{k}'} (1 - f_{e,\vec{k}}) - W_{\vec{k},\vec{k}'} f_{e,\vec{k}} (1 - f_{e,\vec{k}'}) \right) d^3 k' \quad (3.25)$$

On exprime alors le taux de variation en fonction de l'énergie E de l'électron à l'aide de l'équation suivante [See91] :

$$\frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} = \sqrt{\frac{m_c}{2E}} \frac{e^2 \omega_{LO}}{4\pi \epsilon_o \hbar} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right) \left(n_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \ln \left| \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E \mp \hbar\omega_{LO}}}{\sqrt{E} - \sqrt{E \mp \hbar\omega_{LO}}} \right| \quad (3.26)$$

⁷Dans le cas de l'émission, l'interaction polaire optique correspond, au niveau microscopique, à une déformation du réseau d'ions sous l'effet du champ de l'électron. Dans le cas de l'absorption, elle correspond à une polarisation macroscopique créée par les vibrations LO qui accélère l'électron.

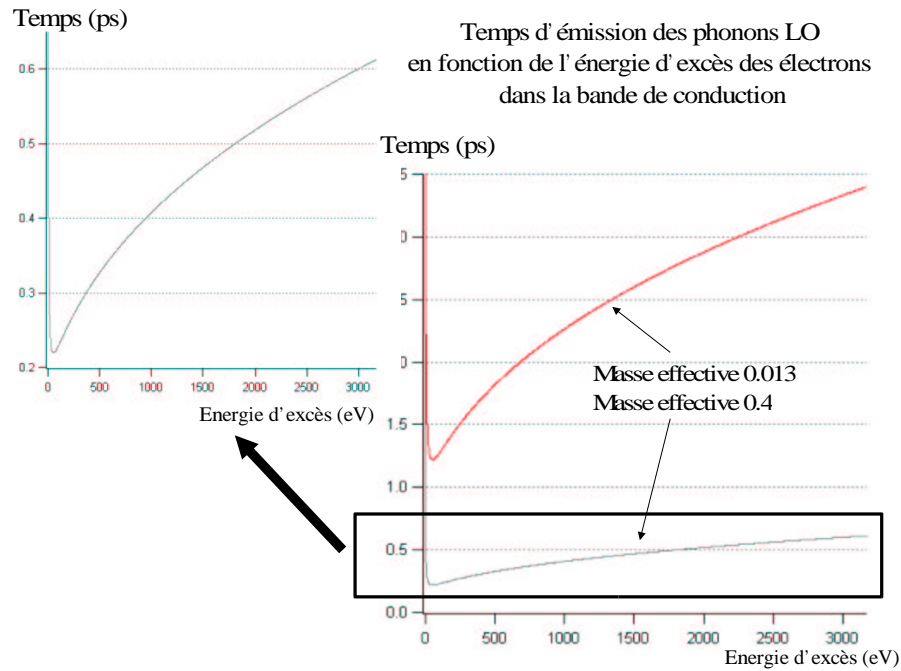


Figure 3.19 Temps d'émission des phonons optiques en fonction de l'énergie d'excès d'un électron situé dans la bande de conduction.

La figure 3.19 montre l'évolution du temps d'émission d'un phonon LO en fonction de l'énergie d'excès des électrons dans la bande de conduction. On considère que les phonons optiques ont pratiquement tous une même énergie, soit $\hbar\omega_{LO} = 23,6$ meV (l'énergie d'un photon infrarouge incident est de 1,55 eV et le gap de l'InSb est de 0,18 eV). Le calcul a été effectué avec la masse effective des électrons en centre de zone et avec une masse effective plus importante : $m_c = 0,4$.

On observe que le temps d'émission à basse densité électronique est au minimum de 1,2 ps. Utiliser une masse effective plus importante permet de prendre en compte le fait que pour des excitations électroniques élevées, les électrons sont distribués sur l'ensemble de la structure de bande. Ce calcul est bien sûr une approximation, il permet cependant d'estimer le temps d'émission des phonons par les électrons : 220 fs au minimum près du centre de zone. La durée nécessaire pour relaxer une énergie de l'ordre de 1,4 eV est donc bien supérieure à 5 ps. Nous négligerons donc l'influence de l'émission des phonons LO durant le mécanisme d'excitation et le processus de fusion non thermique.

3.5.3e Mécanismes de diffusion

La diffusion des porteurs est susceptible de jouer un rôle non négligeable du fait de la densité électronique élevée, et de la température importante des por-

teurs près de la surface de l'échantillon. Ces mécanismes pourraient modifier le volume concerné par le processus de fusion non thermique depuis la surface de l'échantillon. Il faut souligner que la diffusion des porteurs dans les semiconducteurs pour des densités électroniques de l'ordre de 10^{22} cm^{-3} et des températures électroniques aussi élevées que 9000 K est peu connu (l'excitation électronique est si importante que le semiconducteur est endommagé).

On peut décrire simplement les mécanismes de diffusion à l'aide de l'équation suivante [FM87] :

$$\frac{\partial \Delta N_e}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 N_e}{\partial z^2} + \frac{D_T}{T_e} \frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} \quad (3.27)$$

où N_e est la densité électronique, D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire, D_T est le coefficient de thermodiffusion et T_e est la température électronique. Dans le membre de droite de l'équation 3.27, le premier terme représente la diffusion ambipolaire dû au gradient de densité électronique. Le second terme représente la diffusion dû au gradient de température électronique.

Les coefficients de diffusion sont fonction de la densité électronique et de la température électronique.

En ce qui concerne le mécanisme de diffusion ambipolaire, des études ont été réalisées jusqu'à des densités électronique de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} [YvD82]. En présence d'une forte densité électronique, il existe dans l'échantillon un important gradient de densité de porteurs qui favorise la diffusion des porteurs. Par contre, l'excitation des porteurs produit un décalage des bandes d'énergie dans la zone de haute densité et on observe un gradient de la valeur du gap depuis la surface de l'échantillon (la valeur du gap diminue à haute densité) qui induit une force en direction des hautes densités (donc vers la surface). Ce second processus réduit la diffusion des porteurs. Enfin, l'augmentation des collisions porteurs/porteurs à haute densité (qui limite la diffusion des porteurs) n'est pas si importante que prévue (les trous et les électrons se déplacent dans un sens identique, ce qui favorise la diffusion).

Il est raisonnable de supposer, à partir de ces arguments, que le coefficient de diffusion ambipolaire, dans nos conditions d'expérience, est proche du coefficient à froid [Yof80]. Dans l'InSb $D_a = 4,18 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Mat90]. L'influence de la diffusion ambipolaire sur des échelles de temps aussi courtes que quelques centaines de femtosecondes est alors négligeable.

L'importance de la diffusion des porteurs dans un semiconducteur dû au gradient de température est mal connu. On ne peut que supposer qu'il possède un rôle non négligeable durant le processus de fusion non thermique.

Il faut également souligner que l'équation 3.27 que nous avons proposé pour décrire le processus de diffusion n'est pas forcément adapté, car elle suppose que l'échantillon est à l'équilibre. Or durant l'excitation électronique, le solide

est hors équilibre et il ne devient raisonnable de définir une température électronique qu'une centaine de femtoseconde après l'excitation laser.

En l'absence d'études sur la diffusion des porteurs dans des régimes similaires à nos conditions expérimentales nous ne tiendrons pas compte de la diffusion dans nos calculs.

3.5.3f Conclusion sur les mécanismes de relaxation

Dans la limite de nos approximations, les mécanismes de relaxation électronique ne sont pas prédominants pour une échelle de temps sub-picoseconde et ne sont donc pas pris en compte pour simuler le mécanisme d'excitation électronique. Nous avons également considéré que leur rôle dans le mécanisme de fusion non thermique est négligeable.

3.6 RÉGIME PICOSECONDE

Le régime picoseconde désigne les temps longs (cf. figure 3.1), c'est à dire les retards correspondant à une durée supérieure à plusieurs picosecondes après l'excitation laser femtoseconde. Les mécanismes thermiques qui pilotent la réponse du matériau sont dominants dans ce régime (excitation puis relaxation des vibrations thermiques et diffusion).

Dans cette partie nous allons montrer comment décrire simplement le chauffage qui fait suite à l'excitation infrarouge de l'échantillon. Dans un premier temps nous exposerons le cas d'une impulsion laser infrarouge de plusieurs picosecondes (le système reste à l'équilibre et on ne considère que l'évolution de la température du solide), puis le cas d'une impulsion femtoseconde (le système est hors équilibre et on doit considérer deux températures couplées entre elles : la température électronique et celle du solide).

Ces modèles peuvent être utilisés pour calculer l'évolution de la température et de la contrainte dans l'échantillon en fonction du temps. Cette dernière information permet de simuler le rocking curve diffracté par l'échantillon à l'aide du logiciel SpotX présenté dans la section 2.3.2.

L'influence des différents paramètres du modèle à deux températures sur l'évolution du rocking curve (coefficient de couplage électron/phonon, amplitude de la composante électronique et de la composante ionique, et coefficient de diffusion) est étudiée. Ces simulations seront utilisées au chapitre 5 pour analyser nos résultats expérimentaux.

3.6.1 Cas d'une excitation picoseconde

Lorsqu'un solide cristallin est soumis à un chauffage laser par une impulsion de plusieurs picosecondes, on peut considérer en première approximation que

le chauffage du réseau cristallin a lieu de manière instantanée : la température du solide est dictée par le profil de l'intensité du champ électromagnétique dans l'échantillon. L'évolution de la température du solide T peut alors être décrite par l'équation classique de la chaleur (à une dimension z normale à la surface de l'échantillon) :

$$C_i \frac{dT}{dt} = \nabla^2 (KT(z, t)) + P_{abs}(z, t) \quad (3.28)$$

où P_{abs} est la densité de puissance injectée par l'excitation laser dans le matériau, C_i est la chaleur spécifique de l'échantillon et K est le coefficient de diffusion thermique. Cette équation permet de calculer la distribution de température $T(z, t)$ dans l'échantillon.

On peut ensuite calculer la tension $\delta\sigma$ induite dans l'échantillon par la variation δT de la température de l'échantillon⁸ :

$$\delta\sigma_{source} = -\gamma C_i \delta T \quad (3.29)$$

où γ est le coefficient de grüneisen du matériau⁹.

Le déplacement $u(z, t)$ des atomes par rapport à leur position d'équilibre et la contrainte $\eta(z, t)$ du réseau qui en résulte se calculent à l'aide de ce terme source (σ_{source}) en résolvant les équation classiques d'élasticité du système qui se présentent sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \sigma &= 3 \frac{1-\nu}{1+\nu} B \cdot \eta + \sigma_{source} \\ \rho \cdot \frac{\delta^2 u}{\delta t^2} &= \frac{\delta \sigma}{\delta z} \\ \eta &= \frac{\delta u}{\delta z} \end{aligned} \quad (3.30)$$

où ν est le coefficient de Poisson, B est le module de compression¹⁰ et ρ est la densité de l'échantillon.

⁸La tension σ est liée à la contrainte présente dans le solide par le module d'élasticité E selon la relation suivante : $\sigma = E \cdot \eta$. Le module d'élasticité à les mêmes dimensions que la tension : $[E] = m \cdot l^{-1} \cdot t^{-2}$.

⁹Les paramètres de grüneisen γ_j , associés aux modes normaux de vibrations du solide ω_j , sont définis de la manière suivante : $\gamma_j = -\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} = -\frac{V}{\omega_j} \frac{\partial \omega_j}{\partial V}$. Le paramètre de grüneisen γ du matériau est défini par l'équation suivante : $\gamma = \frac{\sum_k j \gamma_j C_j^{(k)}}{\sum_k j C_j^{(k)}}$ où C_j est la chaleur spécifique associée au mode ω_j . Si les paramètres de grüneisen sont égaux $\gamma = \gamma_j$. Nous considérons des paramètres de grüneisen moyen [AM76].

¹⁰Le module de compression d'un cristal est défini par $B = V \cdot \left(\frac{dP}{dV}\right)_T$, c'est l'inverse de la compressibilité.

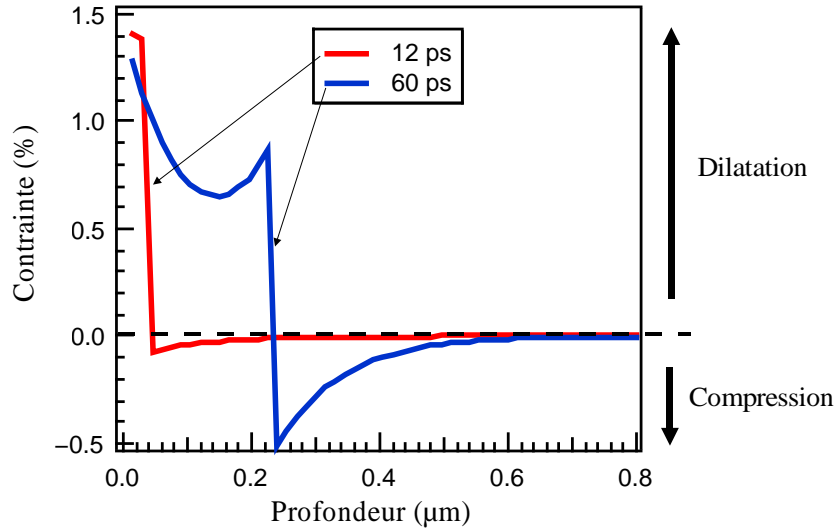


Figure 3.20 Propagation d'une onde de dilatation/compression dans le volume du cristal (solution de Thomsen et al.). Contrainte en fonction de la profondeur pour un temps égal à 12 et 60 ps.

Une solution analytique a été proposée par Thomsen et al. pour un chauffage laser instantané. La contrainte $\eta(z, t)$ en fonction du temps t et de la coordonnée d'espace selon la normale à la surface z s'écrit de la manière suivante [TGMT86] :

$$\eta(z, t) = \frac{F\beta_{lin}}{\xi C_i} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left[e^{-\frac{z}{\xi}} \left(1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{vt}{\xi}} \right) - \frac{1}{2} e^{-\frac{|z-vt|}{\xi}} \text{sgn}(z-vt) \right] \quad (3.31)$$

où F est la fluence laser absorbée par l'échantillon, β_{lin} est le coefficient d'expansion linéaire, ξ est la profondeur de pénétration de l'impulsion infrarouge, C_i est la chaleur spécifique de l'échantillon et ν est le coefficient de Poisson de l'échantillon ($\text{sgn}(z-vt)$ est égal à 1 si $(z-vt)$ est supérieur à 0, sinon cette expression est égale à -1).

La contrainte en fonction de z est représentée sur la figure 3.20 pour deux temps différents. Il faut noter qu'il s'agit d'une courbe théorique qui ne prend en compte aucun amortissement. La courbe représentant la contrainte présente deux composantes : une exponentielle décroissante à partir de la surface, et une onde de dilatation/compression se propageant à la vitesse du son dans le solide.

3.6.2 Cas d'une excitation femtoseconde

Dans le cas d'une impulsion femtoseconde on ne peut plus considérer que la température du solide est fixée par l'intensité de l'impulsion laser durant l'excitation. L'énergie est déposée dans le système électronique puis est transmise au réseau par émission de phonons.

Pour décrire le comportement du solide excité par une impulsion laser femtoseconde, on considère un échantillon caractérisé par une température électronique T_e couplée avec un réseau cristallin ayant une température T_i . La température électronique peut être très différente de la température du réseau car le couplage électron-phonon n'est pas suffisant pour permettre d'atteindre rapidement un équilibre thermique [KLT57] [AKP74].

On justifie l'utilisation d'une température unique pour le système électronique par l'efficacité des collisions entre porteurs (voir section 3.5.3).

On peut considérer que l'ensemble des phonons du cristal sont en équilibre et représentés par une distribution de Bose-Einstein caractérisée par une température unique. Cette hypothèse est plus discutable, car les mécanismes impliqués lors des diffusions de phonons font qu'il peut exister des distributions hors équilibre sur des temps assez longs (plusieurs dizaines de picosecondes).

Le calcul de la contrainte est effectué avec des équations similaires à celles de la section 3.6.1. En régime subpicoseconde, l'équation de la chaleur est décomposée en un système de deux équations couplées [vD87] [Eas86] [Wri94] :

$$\begin{aligned} A_{elec}T_e \frac{dT_e}{dt} &= K\nabla^2 T_e - G(T_e - T_i) + P_{abs} \\ C_i \frac{dT_i}{dt} &= G(T_e - T_i) \end{aligned} \quad (3.32)$$

où G représente le couplage électron/phonon, C_i est la chaleur spécifique et A_{elec} est sa composante électronique. Il existe dans la littérature des expressions qui permettent de calculer l'ordre de grandeur de la valeur du coefficient de couplage G . Dans l'InSb on estime que $G = 10^{14} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ [KLT57]. Cette valeur est sans doute sous estimée, en effet dans l'or la valeur du coefficient de couplage est $G = 2,6.10^{17} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$.

Les deux profils de température dans l'échantillon T_e et T_i permettent de calculer la tension induite dans le cristal. Si on connaît la distribution électronique sur la structure de bande elle s'écrit de la manière suivante :

$$\delta\sigma = \sum_k -B \frac{dE_g}{dP} \delta n_e - \frac{3B\beta_{lin}}{C} (E - E_g) \delta n_e \quad (3.33)$$

où la somme sur k s'effectue sur l'ensemble des états électroniques et β_{lin} est le coefficient d'expansion linéaire. Autrement on utilise l'expression suivante :

$$\delta\sigma_{source} = -\gamma_e A_{elec} \delta(T_e)^2 - \gamma_i C_i \delta T_i \quad (3.34)$$

où γ_e et γ_i sont respectivement les coefficients de grüneisen électronique et du réseau [NSC⁺97] (l'ordre de grandeur de ces deux coefficients est l'unité [Sem91]).

Le déplacement des atomes et la contrainte induite dans le réseau se calculent en résolvant les équations d'élasticité à l'aide de ce nouveau terme de tension $\delta\sigma_{source}$. L'aspect de la contrainte est similaire à la solution de Thomsen, mais maintenant on prend en compte la contribution provenant des électrons et du réseau.

L'intérêt de ce modèle est également qu'il permet de calculer l'évolution de la température du solide en fonction du temps de manière beaucoup plus réaliste que dans le cas du chauffage instantané. Dans ce modèle la diffusion thermique est également prise en compte contrairement à la solution proposée par Thomsen et al..

3.6.3 Etude expérimentale de la contrainte en régime impulsif par diffraction X résolue en temps (résolution picoseconde)

La génération de contrainte en régime impulsif, c'est à dire par une impulsion laser femtoseconde, a été largement étudiée ces dernières années par diffraction X résolue en temps (avec une résolution picoseconde) pour des fluences d'excitation faibles (une dizaine de mJ.cm^{-2}) et pour une gamme temporelle d'une centaine de picosecondes.

Rose-Petruck et al. [RPJG⁺99] ont observé la propagation de phonons acoustiques cohérents dans des échantillons d'AsGa cristallins. Le flash X est issu d'une source X laser/plasma. La mesure du signal X diffracté est réalisée pour des grands angles et a mis en valeur la propagation d'une onde de dilatation/compression. L'analyse de la contrainte est effectuée à l'aide de la solution proposée par Thomsen et al. des équations élastiques dans le cas d'un chauffage laser instantané. Dans cette approche, l'amplitude de la contrainte est considérée comme un paramètre qui est ajusté aux résultats expérimentaux.

Dans une expérience similaire Lindenberg et al. [LKJ⁺00] ont observé des oscillations des phonons acoustiques dans un échantillon d'InSb cristallin asymétrique. Le flash X utilisé est issu du synchrotron ALS (Advanced Light Source) de Berkeley et la mesure est effectuée à l'aide d'un détecteur X ultra-rapide (caméra streak). La solution de Thomsen et al. est également utilisée pour l'analyse des résultats en considérant qu'il existe pour la contrainte une composante qui se développe lentement (cette composante est liée à la constante de couplage électron/phonon) et une composante instantanée. Cette approche permet de prendre en compte l'existence d'une température électronique différente de la température du solide. Les paramètres ajustables sont

le temps de couplage électrons/phonons et l'amplitude des deux contributions de la contrainte. Une étude similaire a également été menée au synchrotron APS (Advanced Photon Light) à Argonne par Reis et al. [RDBa01].

3.6.4 Modélisation de la déformation du réseau en régime impulsionnel

Pour calculer la contrainte présente dans l'échantillon qui résulte d'une excitation laser femtoseconde et son effet sur le signal de diffraction X on procède de la manière suivante :

- On considère (d'une manière similaire au modèle présenté dans la section 3.5.2 pour simuler l'excitation électronique) un échantillon à une dimension divisé en couches depuis la surface.
- On détermine la température électronique $T_e(z, t)$ et ionique $T_i(z, t)$ à l'aide du système d'équations 3.32. La valeur de la densité de puissance $P_{abs}(z, t)$ dans l'échantillon est issue de la modélisation de l'excitation électronique présentée en 3.5.2.
- Le terme source de tension σ_{source} est ensuite calculé avec l'équation 3.34.
- Le déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre $u(z, t)$ et la déformation $\eta(z, t)$ induite par la température sont déterminés en résolvant les équations d'élasticité (système d'équations 3.30).
- La dernière étape consiste à utiliser le logiciel SpotX (présenté dans la section 2.3.2) pour simuler le rocking curve correspondant à un profil donné de la contrainte dans l'échantillon.

Nous allons présenter les résultats obtenus avec un échantillon d'InSb à l'aide de ce modèle.

Nous étudierons l'évolution des profils de température électronique et ionique en fonction de la valeur de la constante de couplage électron/phonon G et du coefficient de diffusion thermique K .

Nous allons ensuite nous intéresser à l'évolution de la déformation dans l'échantillon en fonction des deux paramètres précédents et également en fonction des coefficients de gruneisen électronique γ_e et ionique γ_i . Enfin nous présenterons les rocking curves qui correspondent aux profils de contrainte.

Afin de faciliter cette présentation on s'intéresse uniquement à un retard de 25 ps après l'excitation laser.

3.6.4a Evolution des profils de température

La figure 3.21 montre l'évolution des profils de température électronique et ionique pour plusieurs valeurs de la constante de couplage électron/phonon G . On observe que pour une valeur croissante de G , la température électronique

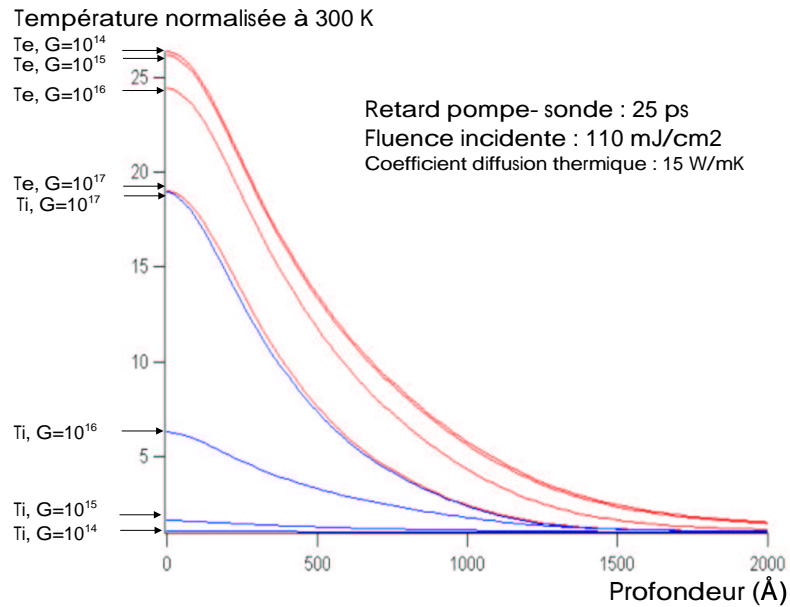


Figure 3.21 Températures électronique et ionique normalisées en fonction de la profondeur dans l'échantillon calculées pour plusieurs valeurs de la constante de couplage électron/phonon ($[G] = \text{kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$).

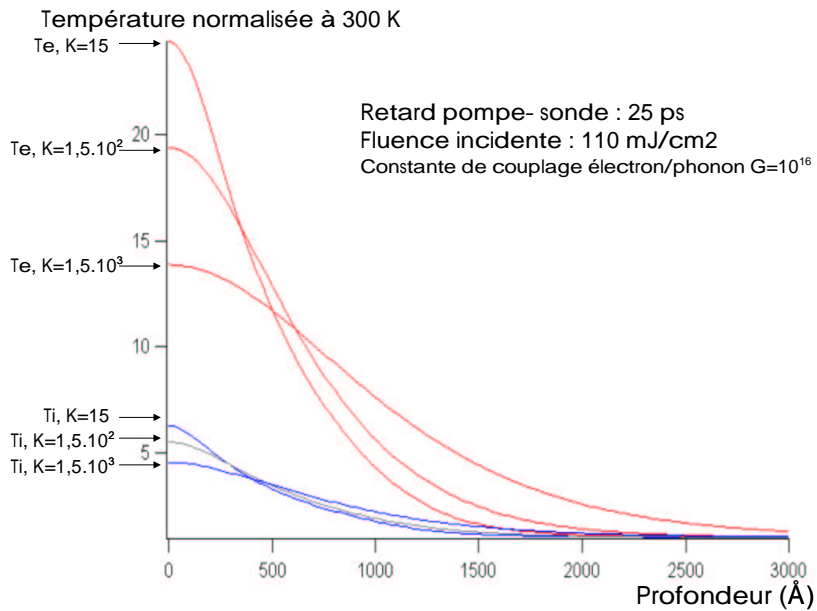


Figure 3.22 Températures électronique et ionique normalisées en fonction de la profondeur dans l'échantillon calculées pour plusieurs valeurs du coefficient de diffusion thermique ($[G] = \text{kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$ et $[K] = \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

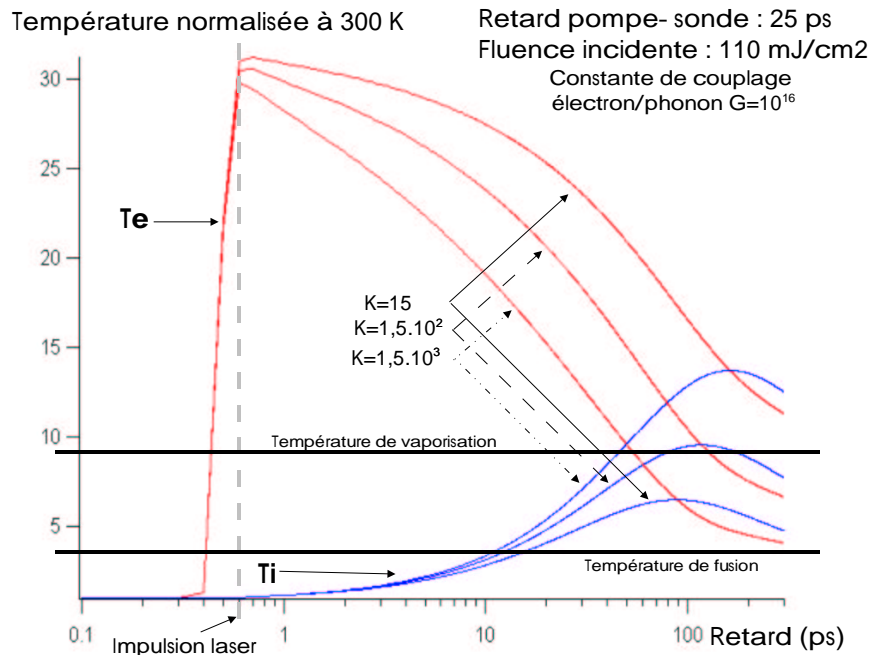


Figure 3.23 Evolution de la température électronique et ionique normalisées à la surface de l'échantillon en fonction du temps, calculées pour plusieurs valeurs du coefficient de diffusion thermique ($[G] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-3}$ et $[K] = \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

diminue alors que la température ionique augmente. Cette constante de couplage fixe l'importance du transfert d'énergie entre le système électronique et le réseau.

La figure 3.22 représente l'évolution des profils de température électronique et ionique en fonction du coefficient de diffusion thermique K . On observe que pour une valeur croissante de K , les profils de température présentent une pente moins importante et une valeur en surface plus faible.

La figure 3.23 montre l'évolution de la température électronique et ionique à la surface de l'échantillon en fonction du temps et pour plusieurs valeurs du coefficient de diffusion K . Il est intéressant de comparer la valeur de la température ionique (température du solide) avec le seuil de fusion et le seuil de vaporisation de l'InSb. D'une manière générale, l'augmentation de la température électronique suit le profil de l'intensité laser dans l'échantillon et atteint plus de 30 fois la température ambiante à la surface. La température du réseau est fonction du coefficient de couplage, elle reste faible dans les premières picosecondes et elle n'atteint une température proche du seuil de fusion que pour un retard de l'ordre de 10 ps.

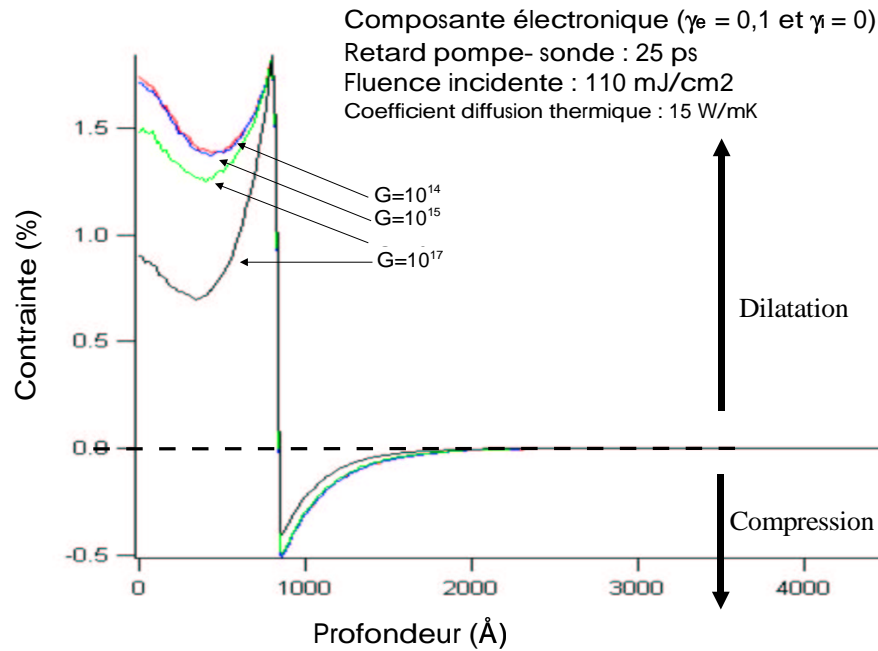


Figure 3.24 Contraite dans un échantillon d'InSb. Composante électronique en fonction de la constante de couplage électrons/phonons G ($[G] = \text{kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$).

3.6.4b Contribution électronique à la contrainte

Un couple de paramètre G (constante de couplage électron/phonon) et K (coefficient de diffusion thermique) permet d'obtenir un profil de température. Le choix des coefficients de grüneisen conditionne la valeur de la contrainte en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

En fixant à zéro le coefficient de grüneisen ionique : $\gamma_i = 0$, on ne s'intéresse qu'à la contribution électronique de la déformation. Nous allons étudier l'influence du coefficient de couplage électron/phonon G sur la composante électronique de la contrainte, puis sur l'aspect du rocking curve.

La figure 3.24 montre la contrainte dans l'échantillon en fonction de la valeur de G pour la composante électronique. On remarque qu'il existe près de la surface une zone d'expansion suivie par une zone de compression. La frontière entre les deux zones est fixée par la vitesse de propagation du son dans le solide. L'aspect général de la contrainte est similaire à celui que l'on obtient avec la solution de Thomsen et al. (cf. figure 3.20).

Il faut noter que lorsque l'un des deux coefficients de grüneisen est nul, l'amplitude de la contrainte est proportionnelle à la valeur du coefficient de grüneisen non nul.

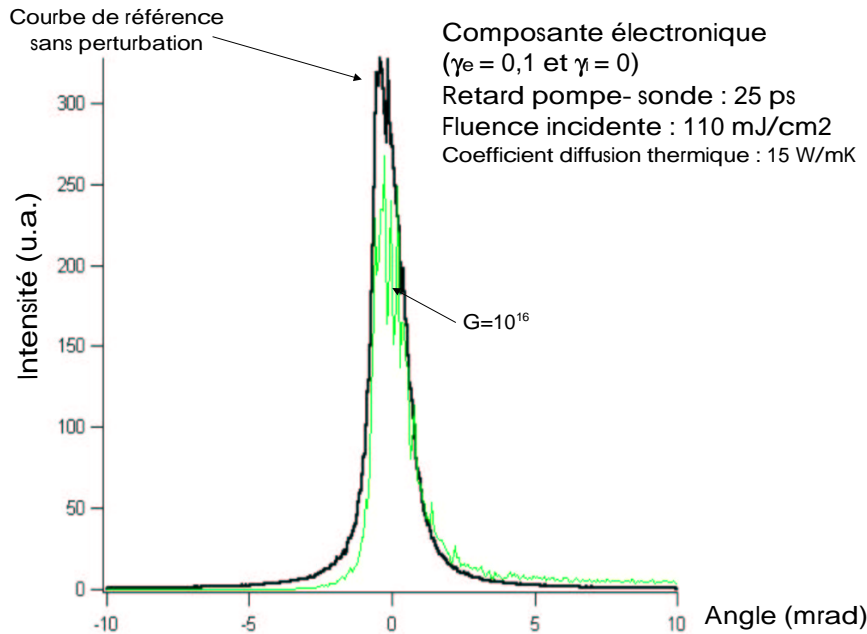


Figure 3.25 Signal X diffracté par un échantillon d'InSb. Composante électronique pour une constante de couplage électrons/phonons $G = 10^{16}$ ($[G] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-3}$).

Le signal X diffracté par l'échantillon correspondant à cette contrainte est indiqué sur la figure 3.25 (le signal X correspondant aux différentes valeurs de G est similaire et, pour plus de clarté, seul le signal X diffracté pour $G = 10^{16} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-3}$ a été représenté). On observe que les rocking curves numériques obtenus sont fortement bruités car la précision utilisée lors des simulations avec le logiciel SpotX est faible afin de limiter le temps de calcul. La courbe en trait gras est le signal X de référence sans perturbation de l'échantillon. La partie centrale du pic de diffraction (angle nul) correspond au signal X diffracté par les plans atomiques non perturbés alors que l'intensité que l'on trouve en dehors de cette zone correspond au signal X diffracté par des plans dont la constante inter-réticulaire est modifiée.

On observe une diminution d'intensité de la partie centrale de la raie et l'apparition d'une composante compressive.

Lorsque la contrainte est trop forte, le signal X diffracté se trouve en dehors de l'intervalle angulaire détecté et il en résulte une diminution de l'intensité intégrée du pic de diffraction. Si on considère un intervalle angulaire de 10 mrad, la contrainte maximale détectable est $\eta = 0.25$ (équation 4.3). Pour les profils de contrainte de la figure 3.24, cela signifie par exemple que seul le signal X diffracté à une profondeur supérieure à 1000 Å contribuera au pic de Bragg de la figure 3.25 (ce qui explique que le signal X diffracté par les différents profils de contrainte soit similaire). L'épaisseur de l'échantillon qui

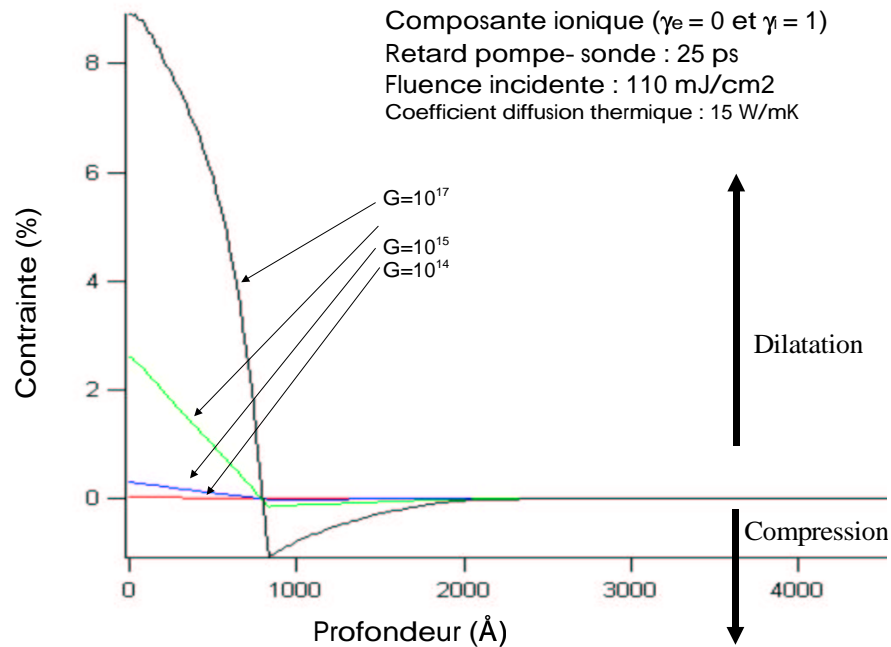


Figure 3.26 Contraite dans un échantillon d'InSb. Composante ionique en fonction de la constante de couplage électrons/phonons G ($[G] = \text{kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$).

participe au signal X diffracté est ensuite fixée par la profondeur de pénétration du rayonnement X.

3.6.4c Contribution ionique à la contraite

En fixant à zéro le coefficient de grüneisen électronique : $\gamma_e = 0$, on ne s'intéresse qu'à la contribution ionique de la contraite. Nous allons étudier l'influence du coefficient de couplage électron/phonon G sur la composante ionique de la contraite, puis sur l'aspect du rocking curve.

La figure 3.26 montre la contraite en fonction de la valeur de G pour la composante ionique. On observe que la variation de G agit principalement sur la composante ionique de la contraite. Pour une valeur croissante de G , l'amplitude de la contraite est augmentée de manière importante (près d'un facteur 3 de différence entre une valeur de $G = 10^{17}$ et $G = 10^{16}$ $\text{kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$).

Le signal X diffracté par l'échantillon correspondant à cette contraite est indiqué sur la figure 3.27.

Pour $G = 10^{14}$ $\text{kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$, la contraite est si faible que le signal diffracté est similaire au rocking curve sans excitation. Pour $G = 10^{15}$ $\text{kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$, l'augmentation de la composante de dilatation de la contraite est modérée, elle se traduit par une diminution de l'intensité intégrée du pic de Bragg et

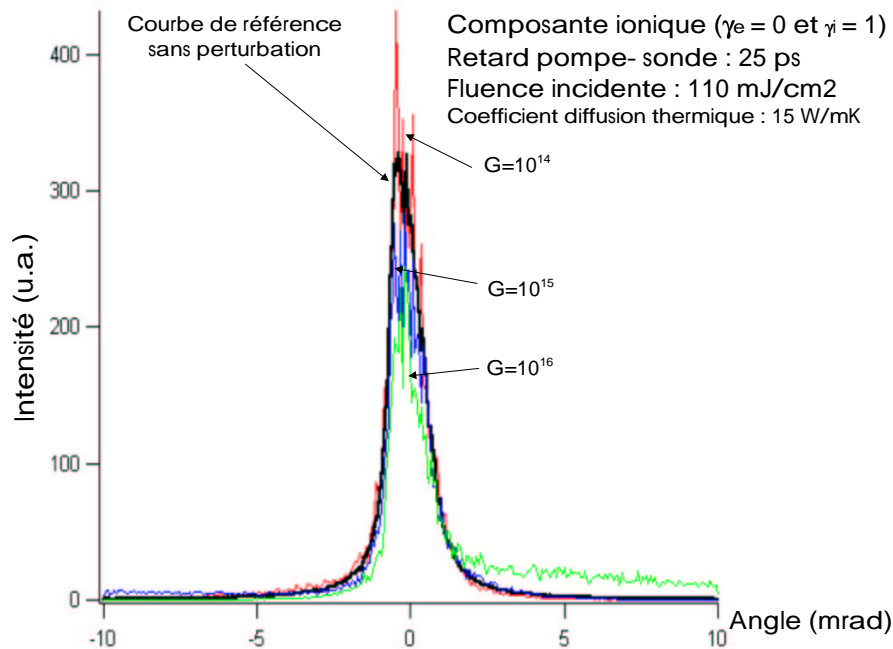


Figure 3.27 Signal X diffracté par un échantillon d'InSb. Composante ionique en fonction de la constante de couplage électrons/phonons G ($[G] = \text{kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$).

l'apparition d'une composante à gauche du pic principal. Pour $G = 10^{16} \text{ kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$, la contrainte est importante dans la zone de dilatation et se traduit uniquement par une diminution de l'intensité intégrée du pic de Bragg. La contrainte dans la zone compressive reste modérée et on observe une composante compressive importante sur le rocking curve.

3.6.4d Influence du coefficient de diffusion thermique K

La figure 3.28 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la valeur du coefficient de diffusion K . Les composante électronique et ionique sont combinées dans le signal ($\gamma_e = 0,1$ et $\gamma_i = 1$). La figure 3.29 montre le signal X diffracté en fonction de la valeur du coefficient de diffusion K .

On observe sur les courbes que l'effet du coefficient de diffusion thermique sur l'aspect du signal X diffracté reste limité. Il est néanmoins nécessaire de prendre en compte ce facteur comme le montre l'évolution de la température à la surface de l'échantillon (cf. figure 3.23). On choisira le coefficient intermédiaire : $K = 150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ car la valeur supérieure ne permet pas de franchir le seuil de vaporisation (ce qui est, comme on le verra, contraire aux résultats du chapitre 5) et la température atteinte par le solide avec la valeur inférieure semble beaucoup trop élevée.

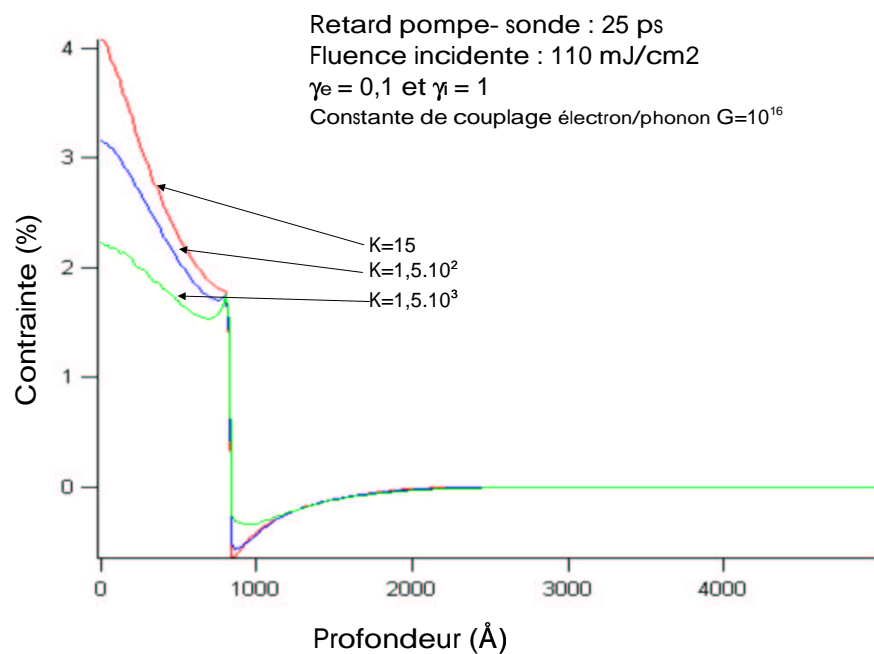


Figure 3.28 Contraite dans un échantillon d'InSb en fonction de la valeur du coefficient de diffusion K ($[G] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-3}$ et $[K] = \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

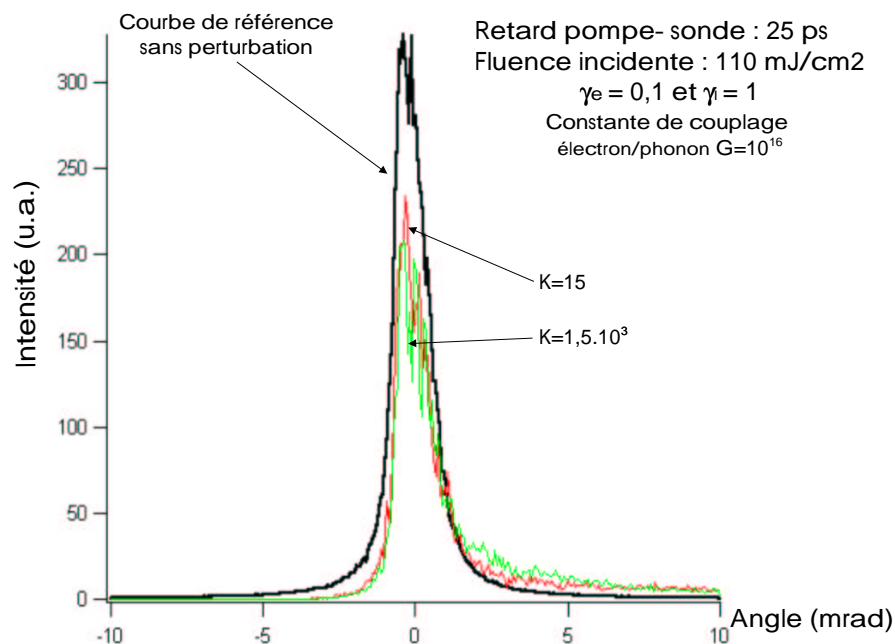


Figure 3.29 Signal X diffracté par un échantillon d'InSb en fonction de la valeur du coefficient de diffusion K ($[G] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-3}$ et $[K] = \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

CHAPITRE 4

Le système expérimental

4.1 INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de détailler la mise en œuvre expérimentale de la technique de diffraction X femtoseconde appliquée à l'étude de la fusion non thermique dans l'antimoniure d'indium (InSb). Cette technique consiste à utiliser un flash X ultracourt (100 fs) associé à une expérience de diffraction X. On utilise une méthode de type pompe-sonde : la pompe est une excitation laser infrarouge et la sonde est le flash X femtoseconde qui est produit par interaction laser/plasma. Le principe de la diffraction X femtoseconde a été décrit en détail au chapitre 2.

La réalisation pratique des expériences de diffraction X femtoseconde est complexe. En effet, pour observer le mécanisme de fusion non thermique on doit conserver une résolution temporelle de l'ordre d'une centaine de femtoseconde. De plus, à chaque tir laser la cible (source X) et l'échantillon sont endommagés par le faisceau infrarouge, et ils doivent être déplacés afin d'utiliser une zone vierge tout en conservant les alignements. Enfin, l'expérience doit être automatisée pour gérer l'ensemble de la séquence d'acquisition d'un tir sur l'autre.

Dans ce chapitre, j'effectuerai la description du système expérimental. Je présenterai le principe et les caractéristiques du système laser femtoseconde que nous avons utilisé.

Le dispositif expérimental et les différents éléments qui le composent seront ensuite décrits : les différents faisceaux (sonde X, excitation et sonde optique)

et l'enceinte expérimentale.

Nous exposerons quelles sont les causes de perte de la résolution temporelle de l'expérience et comment les contrôler. Enfin, je décrirai brièvement les procédures d'alignement de l'expérience et la séquence d'acquisition des données.

4.2 LA CHAÎNE LASER FEMTOSECONDE

Nous avons utilisé la chaîne laser dite *salle verte* du LOA. Elle délivre des impulsions de 40 mJ en 120 fs avec une cadence de répétition de 10 Hz pour une longueur d'onde centrée à 800 nm. Avec un tel laser on atteint, après focalisation, une intensité sur cible de 10^{17} W/cm². Nous allons décrire les principales caractéristiques de la chaîne laser qui sont indiquées dans la table 4.1. Nous examinerons ensuite comment contrôler ces paramètres, en particulier le contraste et la durée de l'impulsion laser qui sont critiques pour la production du flash X femtoseconde.

Milieu amplificateur	cristal de Titane:Saphir (Ti:Sa)
Longueur d'onde	800 nm
Durée de l'impulsion	120 fs
Energie	40 mJ
Cadence de répétition	10 Hz
Contraste de l'impulsion	10^7
Diamètre du faisceau	30 mm
Polarisation	P

Table 4.1 Caractéristiques de la chaîne laser *salle verte* du LOA.

La figure 4.1 représente le système laser de la *salle verte* [LGC⁺93]. Il est composé d'un oscillateur suivi par deux étages d'amplification multipassage.

Le milieu amplificateur utilisé dans l'oscillateur et dans les étages d'amplification est un cristal de saphir dopé au titane : $Ti^{3+}:Al_2O_3$ (Ti:Sa). On peut générer avec ce matériau des impulsions laser très courtes, car il possède une large plage d'émission centrée autour de 800 nm (largeur à mi-hauteur de 120 nm). Il est également caractérisé par un seuil de dommage élevé qui permet d'extraire efficacement une grande quantité de l'énergie injectée par les lasers YAG de pompage.

On utilise un oscillateur Ti:Sa à autoblocage de modes (Mira 200). L'oscillateur est composé d'un cristal pompé par un laser à argon de 8 W de puissance. Il contient également un couple de prismes dont la fonction est de compenser la dispersion de vitesse de groupe introduite par le cristal, un filtre spectral qui sélectionne la bande spectrale nécessaire pour obtenir des impulsions d'une

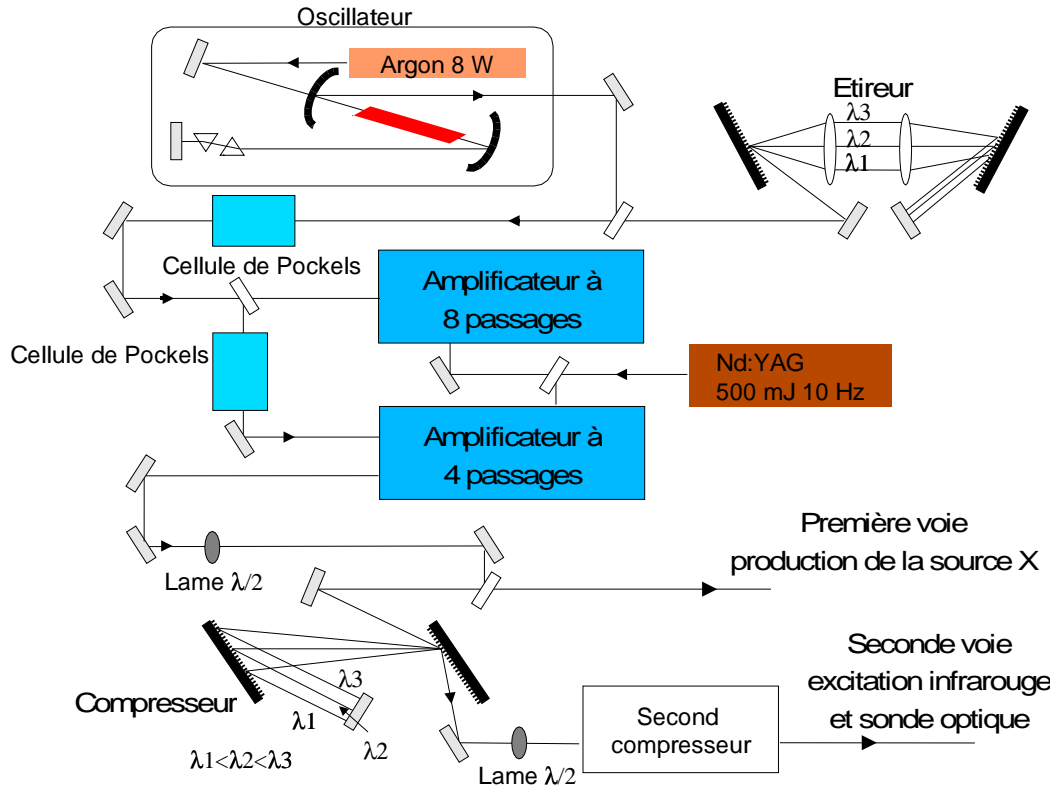


Figure 4.1 Schéma du système laser de la *salle verte*.

centaine de femtosecondes et un couple de lames mobiles nécessaires au démarrage du blocage de modes.

L'oscillateur produit des impulsions laser dont la durée est femtoseconde (90 fs), mais avec une énergie de seulement quelques nanojoules (3 nJ). Pour amplifier les impulsions femtosecondes, la chaîne laser utilise la technique d'amplification à dérive de fréquence CPA (chirped pulse amplification) dont le principe est illustré par la figure 4.2 [Leb93].

Après l'oscillateur, le faisceau laser passe dans l'étireur (cf. figure 4.1) : c'est un système optique comportant deux réseaux qui introduit, en fonction de la fréquence, une dispersion négative de la vitesse de groupe (retard relatif entre les différentes composantes spectrales), ce qui allonge la durée de l'impulsion laser. A la sortie de l'étireur l'énergie est de 2 nJ pour une durée de 400 ps.

L'impulsion est ensuite amplifiée par deux étages d'amplification multipassage à cristaux de Ti:Sa pompés par un laser Nd:YAG doublé en fréquence. Le premier amplificateur comporte 8 passages dans le cristal et permet d'obtenir un gain élevé. A sa sortie l'impulsion laser possède une énergie de 1,5 mJ. Le second amplificateur comporte 4 passages, et permet de transférer efficacement

Amplification à dérive de fréquence.

Une impulsion courte de faible énergie est étirée temporellement, amplifiée en énergie et recomprimée temporellement.

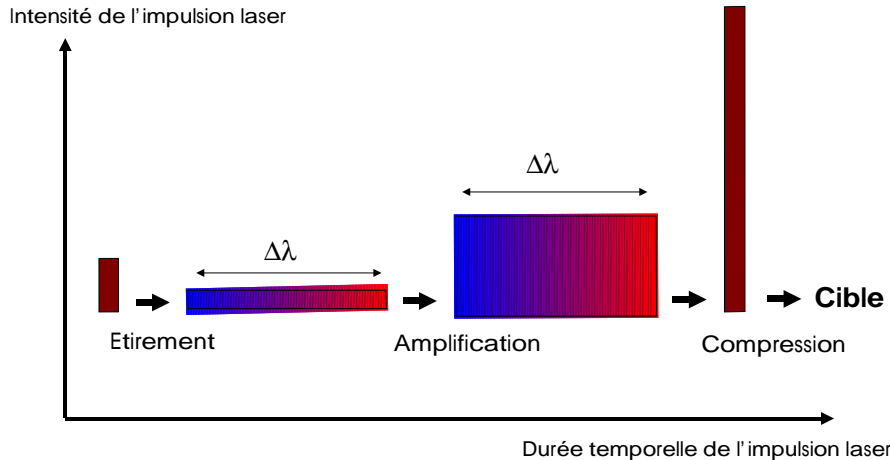


Figure 4.2 Schéma de principe de la technique CPA.

l'énergie de pompe à l'impulsion laser qui, à sa sortie, atteint une énergie de 100 mJ.

Enfin, le faisceau passe dans le compresseur (cf. figure 4.1) : c'est un système optique conjugué de l'étireur qui introduit une dispersion de la vitesse de groupe positive, ce qui réduit la durée de l'impulsion laser. On obtient alors une énergie de 40 mJ pour une durée de 120 fs.

En pratique, après l'amplification, on divise le faisceau en deux voies, et on utilise deux compresseurs indépendants pour bénéficier de deux faisceaux laser en sortie de la chaîne laser. La première voie correspond au faisceau laser comprimé dans le premier compresseur. La seconde voie utilise l'ordre zéro diffracté par le premier réseau du premier compresseur que l'on comprime ensuite dans le second compresseur. La distribution du faisceau entre les deux voies s'effectue à l'aide de lames demi-onde (cf. figure 4.1).

Ce dispositif permet de faire varier de manière indépendante la durée des impulsions laser de chaque voie via une translation d'un des réseaux de compression. Il permet aussi de répartir l'énergie laser disponible entre les deux voies. Ce montage est bien adapté pour la réalisation d'expériences de spectroscopie ultrarapide de type pompe-sonde.

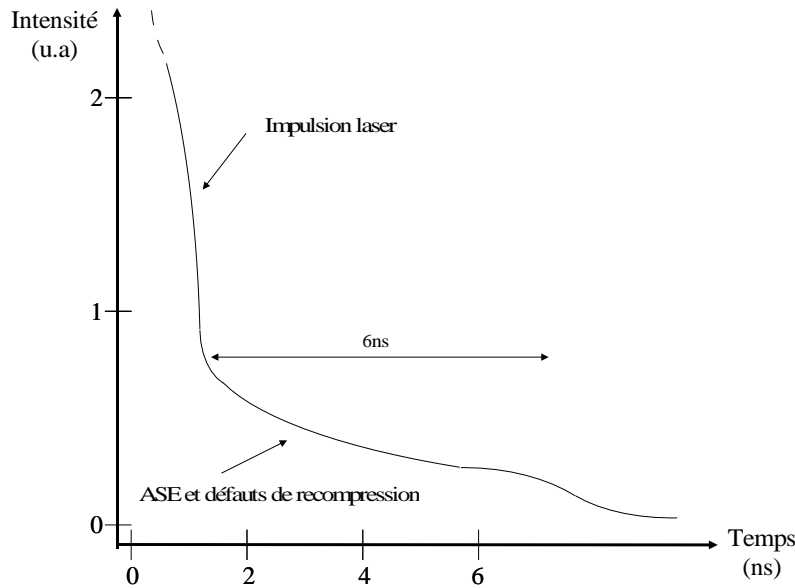


Figure 4.3 Représentation du pied de l'impulsion en sortie de la chaîne laser (échelle linéaire).

4.2a Contraste de l'impulsion laser

La maîtrise du contraste de l'impulsion laser est cruciale pour la production du rayonnement X. C' est le rapport de l'intégrale de l'énergie contenue dans l'impulsion par celle contenue dans le pied de l'impulsion. Ce paramètre conditionne le bon contrôle du gradient de densité électronique du plasma lors de l'interaction du laser avec la cible solide.

On peut distinguer trois composantes dans l'impulsion laser. La première est l'impulsion proprement dite due à l'émission stimulée. La seconde est l'ASE (émission spontanée amplifiée) qui est la principale cause du pied de l'impulsion laser. L'ASE est la partie de la fluorescence (mécanisme isotrope) produite par le pompage qui se propage le long de l'axe du faisceau laser, et est amplifiée en même temps que l'impulsion laser. La troisième composante est due aux défauts de recompression temporelle. L'impulsion en sortie de la chaîne laser est représentée de manière schématique sur la figure 4.3.

Pour caractériser le pied de l'impulsion on utilise un oscilloscope 7 GHz CEA Industries d'une résolution temporelle de 0,2 ns couplé à une photodiode rapide (150 ps de résolution). Il permet également de vérifier l'absence de pré-impulsions parasites plusieurs dizaines de nanosecondes avant l'impulsion principale. Le contraste de l'impulsion laser est de 7 ordres de grandeurs (mesure effectuée à l'aide d'une photodiode infrarouge et de filtres calibrés) ; il est contrôlé en modifiant le réglage des deux cellules de Pockels.

4.2b Durée de l'impulsion laser

Pour réaliser des expériences de diffraction X à haute résolution temporelle le contrôle de la durée de l'impulsion laser est très important. Plusieurs méthodes ont été développées pour effectuer la caractérisation du profil d'une impulsion laser femtoseconde [Dor99]. Un autocorrélateur 2ω est utilisé pour contrôler le profil temporel de notre impulsion laser.

Le principe de ce diagnostic est de diviser l'impulsion en deux et de mesurer l'amplitude de la seconde harmonique générée dans un cristal non linéaire (du KDP par exemple), en fonction du retard τ existant entre les deux faisceaux incidents sur le cristal. Le signal est mesuré à l'aide d'une photodiode, il est proportionnel à la fonction d'autocorrélation de l'intensité de l'impulsion initiale. Ce signal d'autocorrélation est déconvolué en supposant un profil temporel particulier (gaussien, sécante hyperbolique). Correctement calibré, ce matériel permet de déterminer la durée (FWHM) de l'impulsion laser femtoseconde.

On effectue la mesure de la durée de l'impulsion en sortie sur chaque voie de la chaîne laser et au début de chaque nouvelle expérience.

Le contrôle de l'énergie de l'impulsion est effectué régulièrement à l'aide d'un calorimètre. On utilise également en permanence une photodiode infrarouge afin d'évaluer tir à tir les fluctuations d'énergie du laser (cf. figure 4.4).

4.3 LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

L'expérience de diffraction X femtoseconde est une expérience de type pompe-sonde. Elle est similaire à une expérience de spectroscopie visible ultrarapide ; mais dans notre cas la sonde visible est remplacée par une sonde X. Le dispositif expérimental et les différents faisceaux ont été représentés sur les figures 4.4 et 4.5.

La sonde est le flash X ultrarapide (faisceau sonde X). La pompe correspond au faisceau infrarouge d'excitation de l'échantillon (faisceau excitation). On ajoute un faisceau supplémentaire, une sonde optique (faisceau sonde optique) pour pouvoir réaliser simultanément des mesures de spectroscopie X et de spectroscopie optique. Ainsi, on est en mesure de comparer les résultats obtenus par ces deux techniques dans des conditions similaires.

4.3.1 Faisceau sonde X

Le faisceau sonde X est produit à partir du faisceau laser femtoseconde issu du premier compresseur de la chaîne laser. Lors de sa propagation on peut le décomposer en quatre parties distinctes :

- **production** des photons X par l'impulsion laser infrarouge femtoseconde.

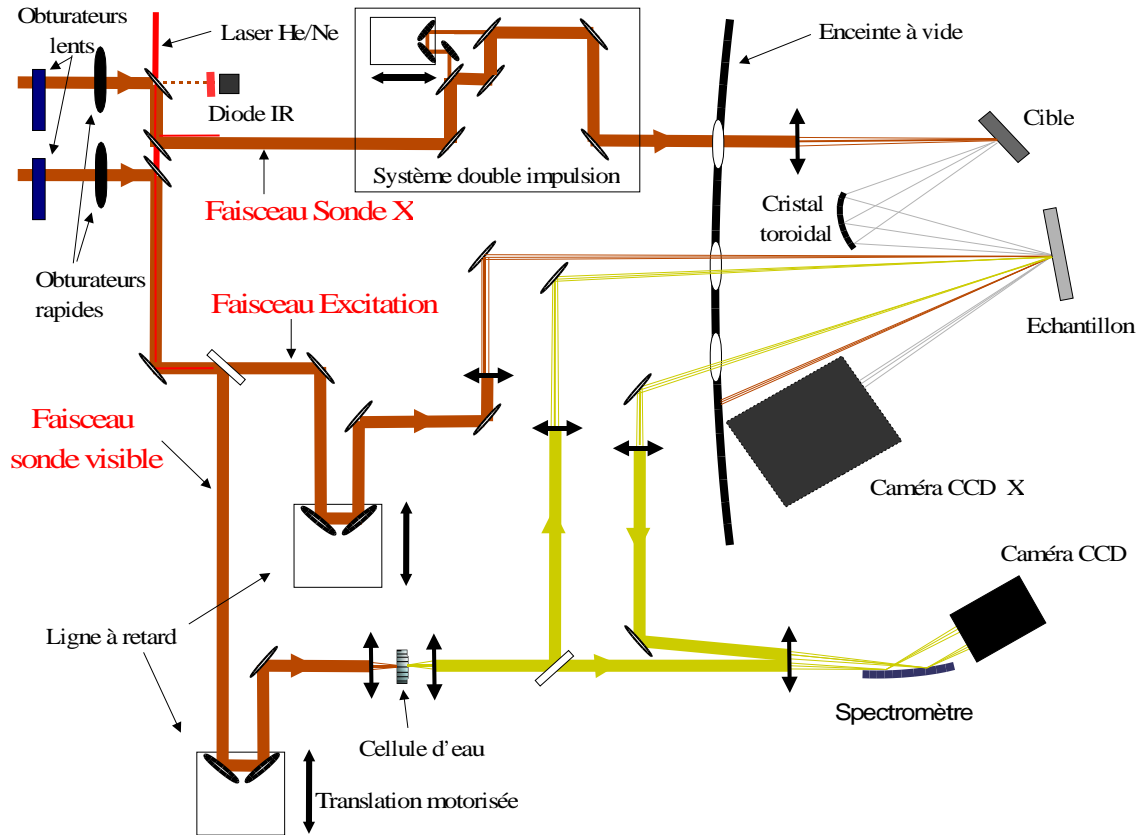


Figure 4.4 Schéma du dispositif expérimental. Eléments à l'extérieur de l'enceinte à vide. La sonde optique est une sonde visible (utilisation d'une cellule d'eau pour créer le continuum).

- **collection, monochromatisation et focalisation** des photons X sur l'échantillon par l'optique X.
- **diffraction** des photons X sur l'échantillon.
- **détection** des photons X diffractés sur l'échantillon par le détecteur.

4.3.1a Production

Le rayonnement X $K\alpha$ est généré lors de l'interaction laser/plasma qui résulte de la focalisation d'une impulsion laser femtoseconde sur une cible solide. Nous avons déjà présenté le principe de la production du rayonnement X dans la section 2.2.1.

La longueur d'onde de la sonde X est caractéristique de la raie de transition $K\alpha$ du matériau cible. Toutes les expériences de cette thèse ont été réalisées avec des cibles de silicium (Si) cristallin commercial (sous la forme de *wafer* de 5 cm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur en provenance de la Société ACM). Le silicium permet d'obtenir la brillance spectrale la plus élevée parmi les

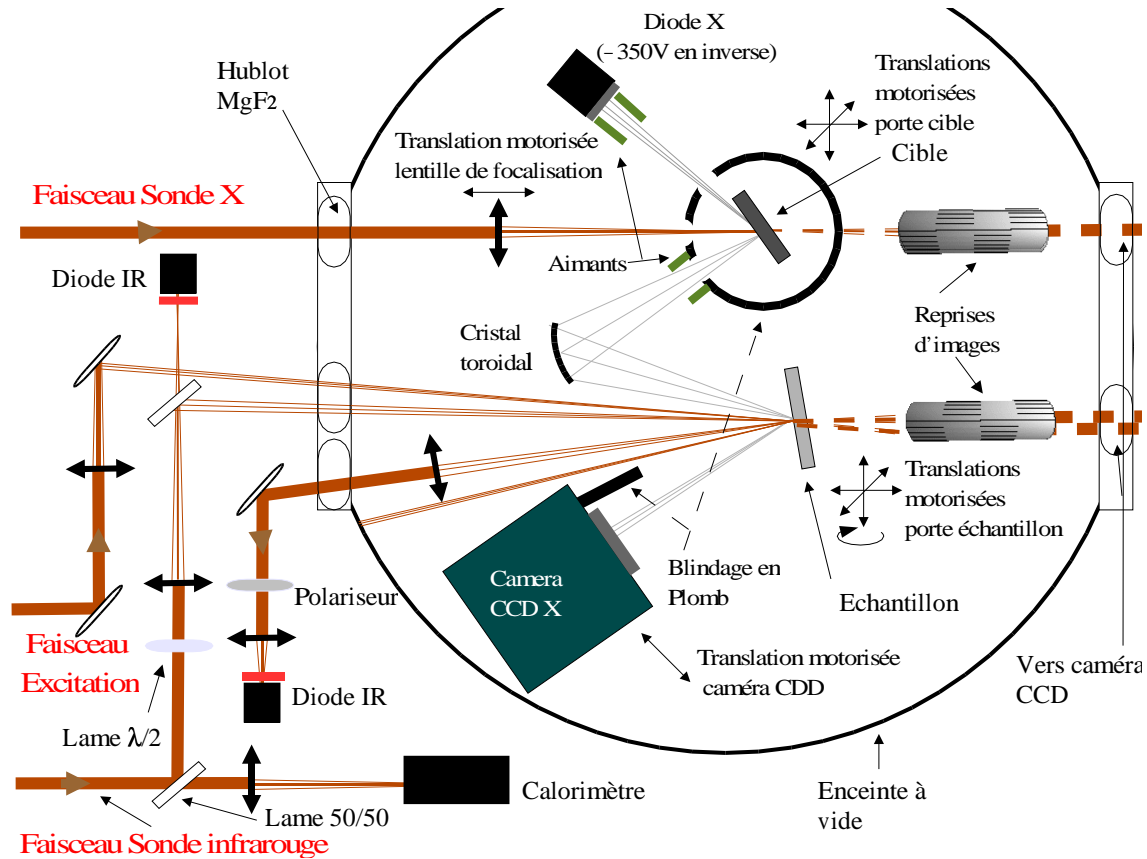


Figure 4.5 Schéma du dispositif expérimental. Eléments à l'intérieur de l'enceinte à vide. La sonde optique est une sonde infrarouge.

différents matériaux cibles possibles (cf. figure 2.9) tout en conservant la durée de l'impulsion X similaire à celle du laser. L'énergie des photons X est égale à 1,74 keV (longueur d'onde 7,13 Å).

Afin d'optimiser la production du rayonnement X, l'angle d'incidence sur la cible de silicium est de 45°. On génère également une pré-impulsion pour contrôler et optimiser le gradient de densité électronique du plasma. Le retard entre la pré-impulsion et l'impulsion principale est de 6 ps avec une cible de silicium.

La mise en œuvre pratique du système double impulsion est représentée sur la figure 4.6. Le faisceau laser initial est séparé spatialement au moyen d'un premier miroir percé d'un trou circulaire (diamètre 6 mm). Une ligne à retard permet de contrôler le retard temporel entre le faisceau annulaire (partie réfléchi) et le faisceau central (partie transmise). Un second miroir troué permet de recombiner spatialement les deux faisceaux.

Les impulsions laser sont incidentes à 45° sur ces deux miroirs (miroirs diélectriques). Le faisceau central (pré-impulsion) contient 10% de l'énergie de

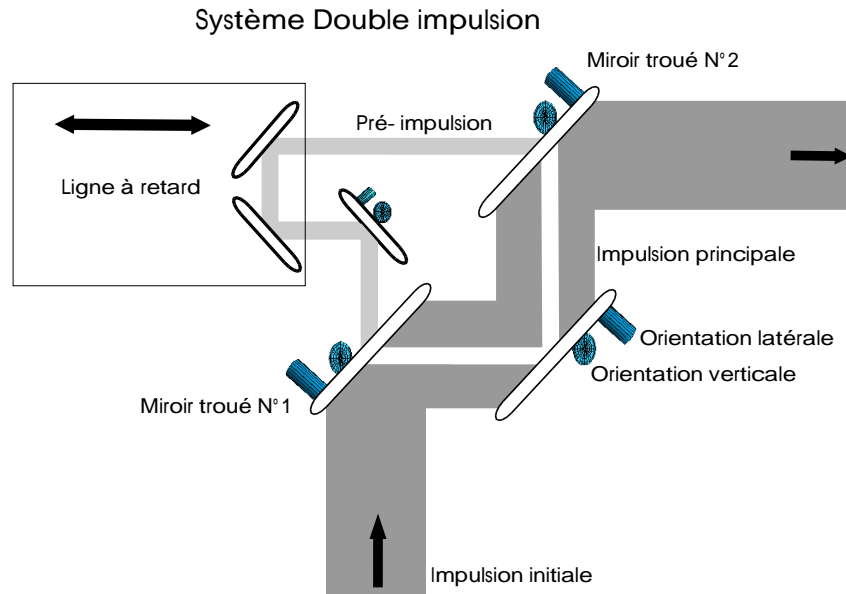


Figure 4.6 Réalisation du système double impulsion.

l'impulsion initiale. Le faisceau annulaire correspond à l'impulsion principale. Après leur passage dans le système double impulsion les deux faisceaux sont superposés et colinéaires.

Ces deux faisceaux laser pénètrent ensuite dans l'enceinte à vide à travers un hublot fin de MgF_2 et sont focalisés sur la cible solide de silicium par une lentille de courte focale $f = 20$ cm. La distance focale de la lentille et la dimension du faisceau fixent la taille de la tache focale laser au niveau de la cible.

La taille de la tache focale laser est mesurée par une reprise d'image en transmission. Elle est de $300 \mu\text{m}$ (FWHM) pour la pré-impulsion et de $10 \mu\text{m}$ (FWHM) pour l'impulsion principale. L'intensité sur cible de la pré-impulsion est de $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, alors que celle de l'impulsion principale est de $10^{17} \text{ W.cm}^{-2}$.

Le diamètre de la zone d'interaction dans la cible est d'une centaine de microns, elle détermine la dimension du point source X.

La cible est endommagée de manière irréversible à l'emplacement qui correspond à la zone d'interaction et il est nécessaire d'exposer une surface vierge entre chaque tir laser (des translations motorisées permettent de déplacer la cible). Le nombre de tir est donc limité par la taille de la cible de silicium : nous utilisons des plaques de $2 \times 1,5$ cm dont les dimensions sont principalement imposées par le blindage en plomb cylindrique dans lequel la cible est confinée (nous disposons de plusieurs milliers de tirs par cible).

Ce blindage est percé de deux ouvertures permettant d'une part l'entrée du

faisceau laser incident sur la cible, et d'autre part la sortie des photons X $K\alpha$ vers l'optique X de focalisation. Le blindage permet de minimiser les signaux parasites mesurés par le détecteur qui ont pour origine les mécanismes suivants :

- les électrons énergétiques éjectés hors du plasma.
- le rayonnement X secondaire dû aux collisions des électrons énergétiques sur le cristal de focalisation (ou bien sur les parois de l'enceinte d'interaction) et les X durs dus au rayonnement Bremsstrahlung.
- le rayonnement gamma provenant du plasma.

Des aimants sont disposés devant l'ouverture de sortie afin de dévier ces électrons issus du plasma et éviter qu'ils interagissent avec l'optique X de collection et de focalisation.

Une photodiode X est disposée devant un troisième trou percé dans le blindage. Celle-ci n'est pas calibrée, mais elle permet d'avoir une indication relative du nombre de photons X produits à chaque tir laser. La mesure effectuée par la photodiode X porte sur l'ensemble des rayonnements X, $K\alpha$ compris. Cette valeur est utilisée pour normaliser le signal de diffraction X mesuré sur le détecteur afin de limiter le bruit ayant pour origine les fluctuations tir à tir de l'intensité de la source X. On positionne devant la photodiode X un filtre de béryllium (Be) et des aimants afin d'arrêter le rayonnement visible et de dévier les électrons issus du plasma.

Le nombre de photons X $K\alpha$ produits par la source X est de $8 \cdot 10^8$ par stéradian (mesure effectuée avec des diodes PIN calibrées [Rou94]).

La cadence de répétition de la source X correspond à celle du laser, soit 10 Hz. Les caractéristiques de la source X $K\alpha$ avec une cible de silicium sont résumées dans la table 4.2.

Longueur d'onde	7,14 Å
Energie	1,74 keV
Estimation de la durée de l'impulsion X	100 fs
Cadence de répétition	10 Hz
Nombre de photons	$8 \cdot 10^8 \text{ str}^{-1}$
Estimation de la taille du point source	100 μm

Table 4.2 Caractéristiques de la source X $K\alpha$ avec une cible de silicium

4.3.1b Collection, monochromatisation et focalisation sur l'échantillon

Nous avons justifié dans la section 2.2.2 l'emploi d'une optique X afin d'augmenter la densité de photons X $K\alpha$ au niveau de l'échantillon. Nous utilisons un

cristal de quartz (100) d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ collé et épousant un support métallique toroïdal. Les caractéristiques de l'optique X que nous avons utilisée sont données dans la table 4.3. Ce cristal toroïdal a été construit spécifiquement pour la raie $K\alpha$ du silicium par Ingo Uschmann de l'Université de Jena en Allemagne [MUF⁺99].

Rayon tangentiel	$R_t = 149,8 \text{ mm}$
Rayon sagittal	$R_s = 106,4 \text{ mm}$
Focale objet	$f_o = 125,5 \text{ mm}$
Focale image tangentielle	$f_t = 125,54 \text{ mm}$
Focale image sagittale	$f_s = 128,48 \text{ mm}$
Dimensions	$30 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$
Angle de Bragg pour la $K\alpha$ du Si	$\Theta_B = 56^\circ$

Table 4.3 Caractéristiques du cristal toroïdal en quartz (100).

L'optique X collecte le rayonnement X avec un angle solide de $7,4 \cdot 10^{-3}$ str qui est fixé par ses dimensions. Le cristal a également une fonction de monochromateur, car les photons X $K\alpha$ sont réfléchis par diffraction de Bragg. Enfin, ce cristal permet de focaliser ceux-ci dans les deux directions : verticale et horizontale (qui correspondent aux deux rayons de courbure).

Les distance focales de l'optique X et ses rayons de courbure sont liés par les relations suivantes :

$$\frac{1}{f_o} + \frac{1}{f_s} = \frac{2}{R_s \sin \Theta_B} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{f_o} + \frac{1}{f_t} = \frac{2 \sin \Theta_B}{R_t} \quad (4.2)$$

Ces paramètres ont été déterminés en fonction de plusieurs considérations :

- Pour maximiser le flux de photons X (le nombre de photons collectés) l'optique X doit être placée le plus près possible de la source X.
- Pour éviter d'endommager l'optique X avec les débris (et également par du dépôt de silicium) provenant de la source plasma, celle-ci doit être raisonnablement éloignée (plusieurs cm).
- Pour des raisons d'encombrement (moteurs, blindages en plomb) l'optique X ne doit pas être trop proche de la cible de silicium et de l'échantillon.
- La courbure du cristal toroïdal ne peut pas être trop importante afin de conserver sa qualité de diffraction.

La figure 4.7 représente le cristal toroïdal dans ses conditions d'utilisation. La source X est située sur le cercle de Rowland et le grandissement du système

optique est égal à l'unité. Les caractéristiques du cristal (distances focales et angle d'incidence du rayonnement X) sont telles que l'astigmatisme du faisceau X est faible au point de focalisation (3 mm d'écart entre le point de focalisation vertical et horizontal). L'angle de divergence verticale du faisceau X diffracté par l'optique X est de $13,4^\circ$, il est déterminé par les dimensions du cristal et par la distance de focalisation. L'angle de divergence horizontale est de 2° , il est limité par les conditions de diffraction.

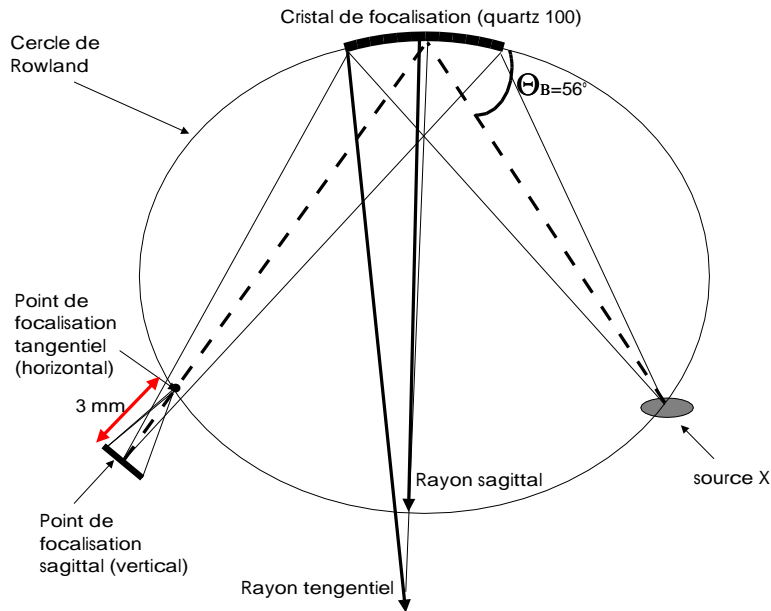


Figure 4.7 Caractéristiques du cristal toroïdal en quartz (100).

L'alignement du cristal toroïdal est critique pour obtenir une bonne efficacité de diffraction des photons X (le positionnement de la source X doit être réalisé avec une précision inférieure à $10 \mu\text{m}$). Pour positionner la cible de silicium on utilise la reprise d'images située dans l'axe de focalisation du faisceau infrarouge (l'alignement du cristal toroïdal est détaillé dans la section 4.3.6).

La figure 4.8 montre des images du faisceau X diffracté par le cristal toroïdal réalisées à l'aide d'une caméra CCD X Photometrics en fonction de sa position sur l'axe focal.

Une topographie du cristal toroïdal est obtenue en plaçant le détecteur éloigné des points de focalisation. En dehors du cristal, les points blancs correspondent essentiellement à du rayonnement X dur parasite. On observe des irrégularités et des inhomogénéités dans la répartition des photons X $K\alpha$, ce qui indique la présence de zones non diffractantes. Ces dernières sont dues à des problèmes

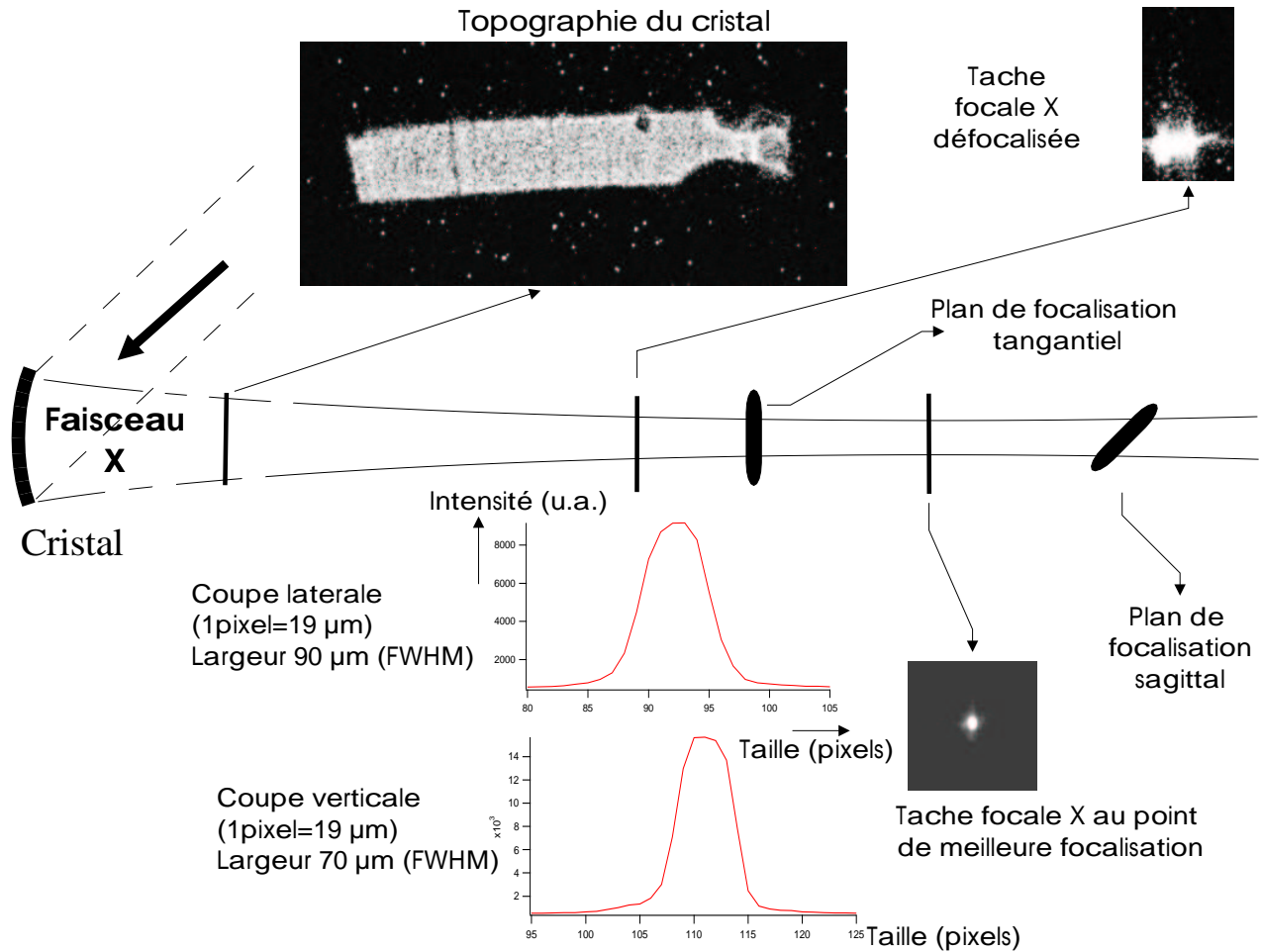


Figure 4.8 Image du faisceau X diffracté par l'optique X réalisée à l'aide d'une caméra CCD X Photometrics.

de tensions (lignes) ou de collage (points) du cristal sur son support toroïdal métallique.

Le nombre de photons contenus dans la tache focale X a été mesuré à partir des topogrammes (la caméra CCD X Photometrics est calibrée [Bas98]). On dispose de $5 \cdot 10^4$ photons sur l'échantillon, ce nombre est principalement limité par l'angle solide de collection de l'optique X.

Lorsque l'on se rapproche du point de focalisation, la tache focale X diminue en taille et devient plus intense (tache focale X défocalisée).

Au point de moindre confusion (situé entre la distance focale image tangentielle et sagittale), la tache focale X présente un diamètre de $90 \mu\text{m}$ (FWHM) qui correspond à l'image du point source. On positionne à cet emplacement les échantillons.

Les caractéristiques du faisceau X incident sur l'échantillon sont résumées dans la table 4.4.

Energie	1,74 keV
Nombre de photons	$5 \cdot 10^4$
Divergence latérale	2°
Diamètre de la tache au niveau de l'échantillon	90 μm

Table 4.4 Caractéristiques du faisceau X après diffraction sur le cristal toroïdal de quartz (pour une cible de silicium)

4.3.1c Diffraction X sur l'échantillon

Les photons $K\alpha$ issus de la source X sont diffractés par l'échantillon après avoir été réfléchis par l'optique X.

L'échantillon étudié dans cette thèse est principalement de l'antimoniure d'indium (InSb) cristallin commercial (en majorité sous la forme de *wafer* de 5 cm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur en provenance de la Société *Mateck* et également sous la forme de *wafer* de 5 cm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur en provenance de la Société *Wafer Technology*). Les photons X $K\alpha$ sont diffractés par les plans atomiques (111) de l'InSb (premier ordre de la diffraction de Bragg).

L'échantillon d'InSb a été soigneusement caractérisé avant les expériences. Sa structure cristallographique a été vérifiée par diffractométrie aux petits angles. La position de la raie de diffraction (111) a été vérifiée (mesures effectuées au Laboratoire de Mécanique de l'ENSTA et au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble).

Les caractéristiques de l'interaction du rayonnement X $K\alpha$ du silicium dans l'InSb sont indiquées dans la table 4.5.

Energie de la $K\alpha$ du Si	$\lambda_{K\alpha_{Si}} = 7,13$
Distance inter-réticulaire (111)	$d_{111} = 3,73 \text{ \AA}$
Angle de Bragg (111)	$\theta_B = 72,3^\circ$
Profondeur d'absorption (normale)	7100 \AA
Profondeur d'extinction	18200 \AA

Table 4.5 Caractéristiques de l'interaction du rayonnement X $K\alpha$ du silicium dans l'InSb

La profondeur d'extinction de l'InSb est largement supérieure à sa profondeur d'absorption, c'est donc cette dernière qui limite la profondeur de pénétration du rayonnement X $K\alpha$. L'échantillon d'InSb est un cristal absorbant pour cette gamme d'énergie (cf. section 2.3.1).

La figure 4.9 montre un exemple d'image expérimentale du signal X diffracté par l'échantillon d'InSb obtenu avec la caméra CCD X Princeton 1340×1300 .

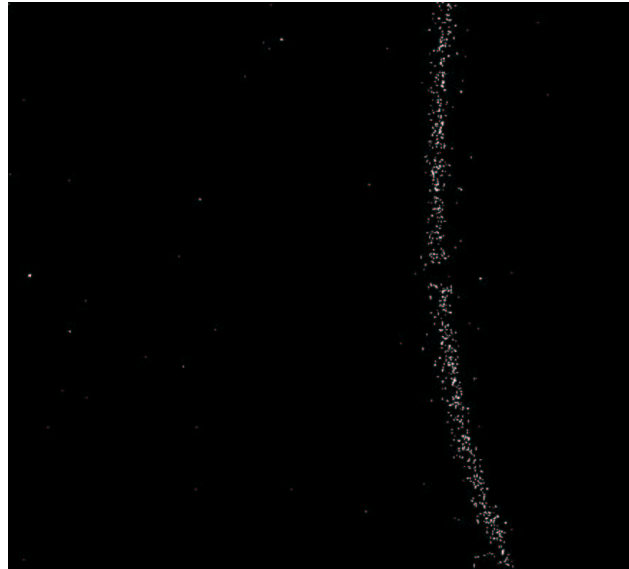


Figure 4.9 Image expérimentale de la raie de diffraction correspondant aux plans (111) avec un échantillon d'InSb (100) (mesurée à l'aide d'une caméra CCD X Princeton 1340×1300).

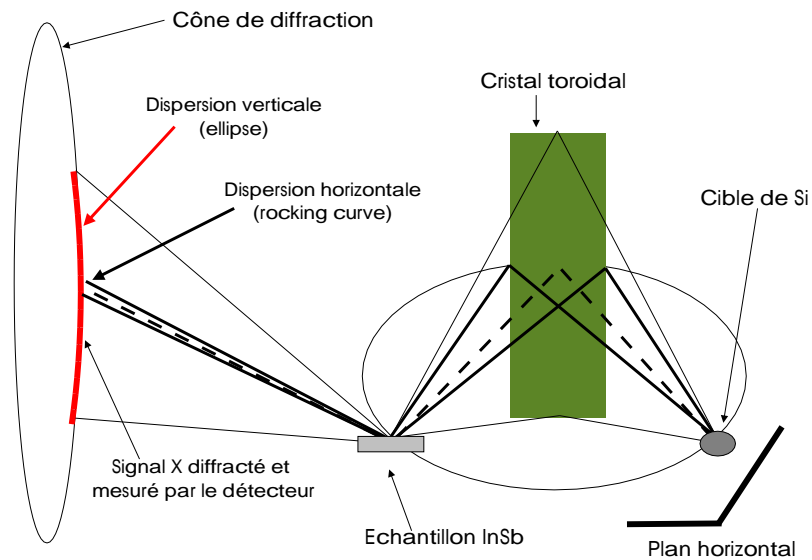


Figure 4.10 Forme du signal X diffracté par l'échantillon. Lorsque l'on illumine un cristal avec une source X ponctuelle monochromatique la distribution de la lumière réfléchie est celle d'un cône. L'image sur le détecteur correspond à l'intersection de ce cône de diffraction avec le plan du détecteur, c'est une ellipse. La dispersion verticale est due à la dimension verticale du cristal. Le profil du cône est déterminé par la structure du cristal.

Chaque point blanc correspond à un photon X $K\alpha$ du Si ; le signal situé en dehors de la raie de diffraction correspond au bruit parasite issu du plasma de la source X. On observe l'effet du blindage en plomb placé autour de la source X (et des aimants) sur cette image. En effet les photons X peuvent être isolés sans difficulté. Sans blindage, le signal X diffracté a une intensité similaire au bruit (cf. section 4.3.1a) et n'est plus détectable.

La figure 4.10 montre la distribution spatiale du signal X diffracté par l'échantillon. Lorsque l'on illumine un cristal avec une source X ponctuelle monochromatique le rayonnement X réfléchi est distribué sur un cône (cône de Kossel). En utilisant un détecteur plan, on mesure l'intersection de ce cône de diffraction avec la surface sensible du détecteur. La forme du signal sur le détecteur est une ellipse.

La dispersion verticale du signal X (intensité spéculaire) est déterminée par la taille du cristal de focalisation, alors que sa dispersion latérale est limitée par le rocking curve de l'échantillon. La divergence naturelle du faisceau X nous permet ainsi de mesurer en un seul tir le rocking curve de l'échantillon.

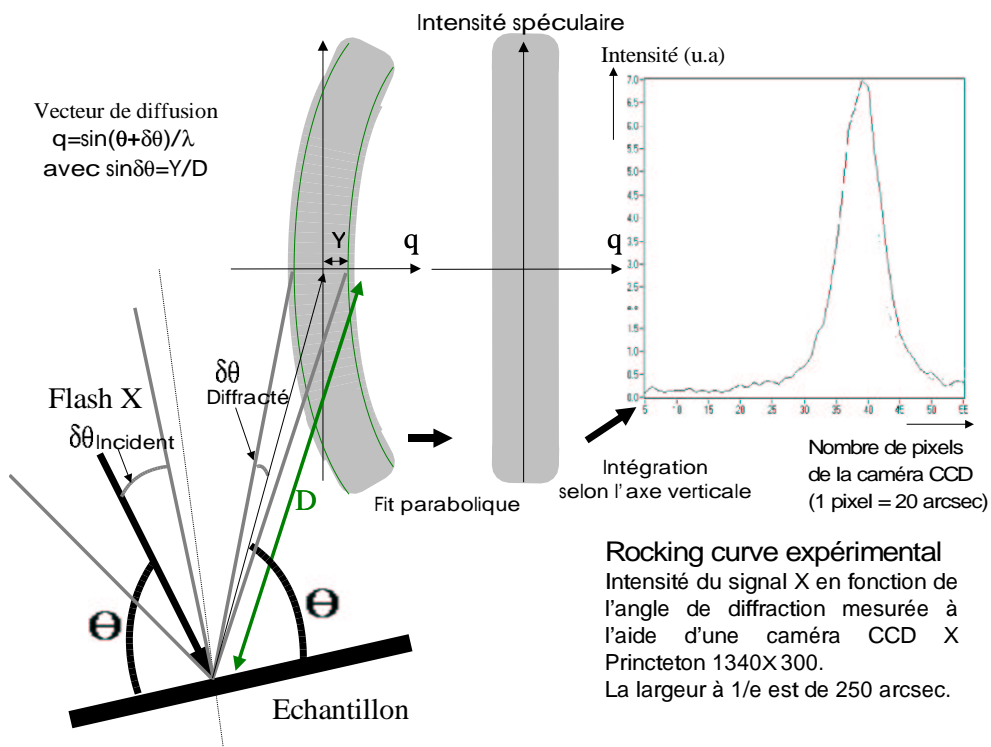


Figure 4.11 Détermination du rocking curve à partir du signal X diffracté par l'échantillon. On redresse le signal diffracté à l'aide d'un ajustement numérique parabolique. L'intensité selon l'axe vertical est ensuite intégrée pour obtenir le rocking curve de l'échantillon.

La figure 4.11 montre quelles sont les opérations que l'on effectue sur le signal X diffracté pour mesurer le rocking curve expérimental de l'échantillon.

On redresse le signal par un ajustement numérique parabolique. Ensuite, le signal redressé est intégré selon la dimension verticale qui correspond à l'intensité spéculaire et le rocking curve est obtenu.

On note sur cette figure que la largeur angulaire du rayonnement X incident $\delta\theta_{incident}$ est supérieure à celle du rayonnement X diffracté $\delta\theta_{diffracte}$ qui est limitée par le rocking curve du cristal de quartz (voir section 4.3.1f).

Durant nos expériences le nombre de photons X $K\alpha$ diffractés par l'échantillon est de l'ordre de 500 (comptage photon par photon avec une caméra CCD X Princeton).

4.3.1d Largeur du signal X diffracté

Dans cette section nous allons déterminer quelle doit être la largeur théorique du signal X diffracté par l'échantillon d'InSb, et ensuite la comparer aux résultats expérimentaux et à ceux simulés à l'aide du logiciel SpotX.

La largeur du signal X diffracté par l'échantillon est déterminée par la largeur intrinsèque du rocking curve de l'InSb, par la taille de la source X au niveau de l'échantillon, et également par la largeur du rocking curve du cristal de focalisation.

La largeur du rocking curve de l'InSb, calculée à l'aide des formules de Zachariassen [Zac45], est de 210 arcsec (la variation en fonction de l'angle d'incidence du faisceau X est faible : de l'ordre de 10 arcsec). On peut donc ignorer la largeur du rocking curve de l'optique X car elle est largement inférieure à celle de l'InSb (30 arcsec pour le quartz).

La taille de la source X sur l'échantillon est déterminée par la distance cristal-échantillon et par la taille de la tache focale X sur l'échantillon, elle est égale à 165 arcsec (elle est identique à la taille de la source X sur la cible de silicium puisque le grandissement de l'optique X est de 1). Le profil du signal X mesuré sur le détecteur est donc uniquement déterminé par le rocking curve de l'échantillon.

Ce résultat est valable en géométrie symétrique, avec un échantillon d'InSb (111), pour lequel le faisceau X est incident avec un angle proche de la normale ($\theta_B = 72,3^\circ$). Par contre, si le faisceau est incident avec une incidence faible sur l'échantillon, la taille de la source X vue par le détecteur au niveau de l'échantillon doit être multipliée par un facteur géométrique proportionnel à $\frac{1}{\sin(\theta)}$, où θ est l'angle d'incidence du faisceau X sur l'échantillon. On trouve alors que pour un angle d'incidence inférieur à 45° , la largeur du signal de diffraction sur le détecteur est déterminée par la taille de la source X au niveau de l'échantillon, et non plus par la largeur intrinsèque du rocking curve de l'InSb.

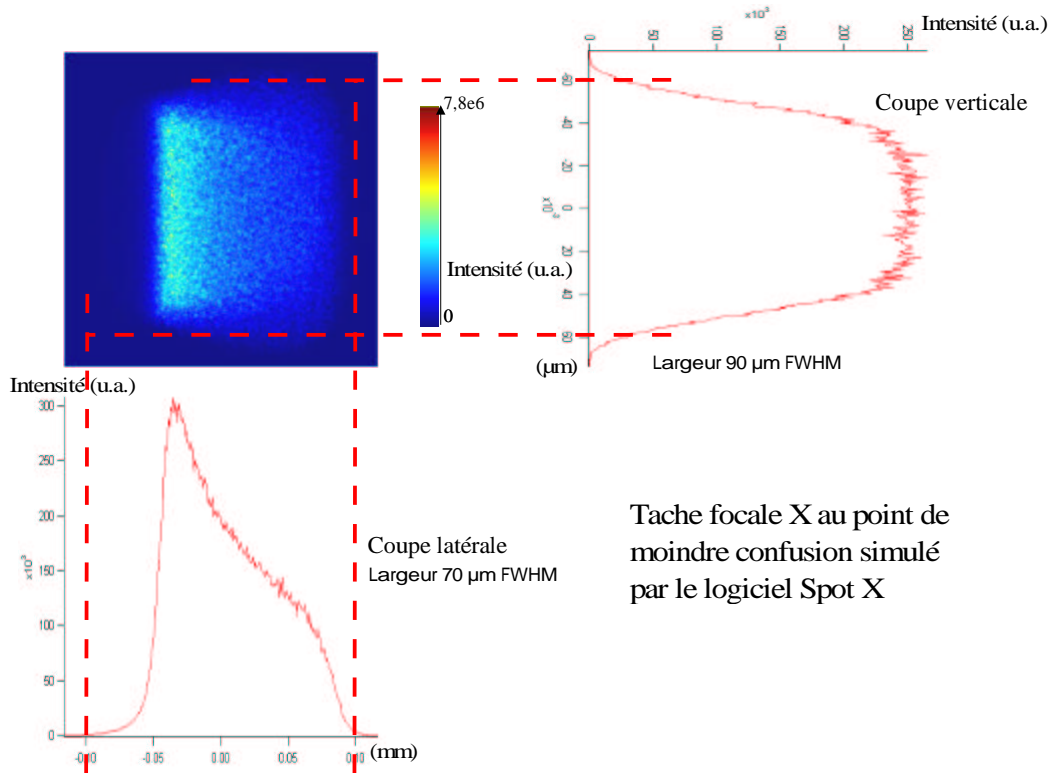


Figure 4.12 Tache focale X au point de moindre confusion simulé par le logiciel SpotX ; coupe verticale et horizontale de celle-ci. Le rayonnement X correspond à la $K\alpha$ du Si et l'optique X est constituée par un cristal toroïdal de quartz (100) (cf. table 4.3).

Nous allons comparer les résultats expérimentaux, en particulier la largeur du signal X diffracté, avec la simulation de notre système expérimental par le logiciel SpotX qui a été présenté dans la section 2.3.2.

L'image de la tache focale X au point de moindre confusion est présentée sur la figure 4.12. Les dimensions verticale et horizontale sont respectivement de 95 et 70 μm , ce qui est proche de la valeur expérimentale.

Le rayonnement X $K\alpha$ du Si diffracté par un échantillon d'InSb (111) obtenu à l'aide du logiciel SpotX, ainsi que le rocking curve correspondant, sont représentés sur la figure 4.13. On a représenté le signal X complet diffracté par l'échantillon (limité seulement par les dimensions de l'optique X) et le signal X tel qu'il est vu sur le détecteur (limité par les dimensions de la surface de détection).

En géométrie symétrique (échantillon (111) d'InSb), la largeur du rocking curve simulé est de 230 arcsec ; la largeur du rocking curve expérimental est de 250 arcsec. Ces deux valeurs sont proches de la largeur intrinsèque du rocking curve de l'InSb (210 arcsec).

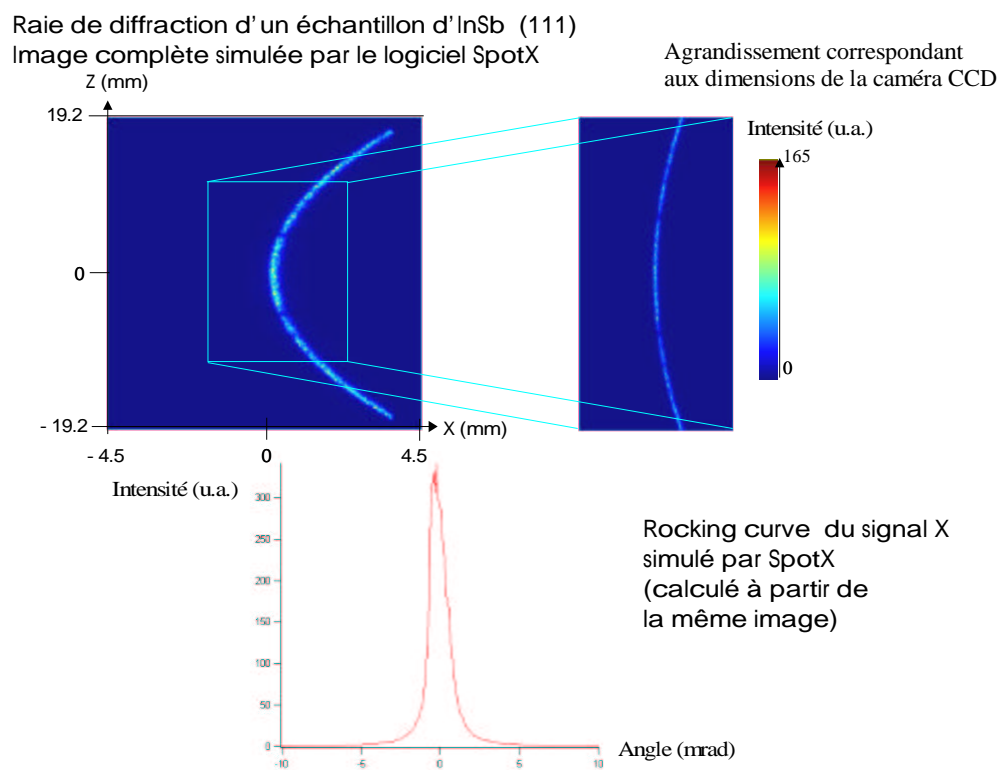


Figure 4.13 Rayonnement X $K\alpha$ du Si diffracté par un échantillon d'InSb (111), après focalisation par une optique X toroïdal de quartz (cf. table 4.3), simulé par le logiciel SpotX (totalité du signal). Le signal X partiel tel qu'il est vu avec les dimensions de la caméra CCD X Princeton est également représenté. Le rocking curve correspondant au signal X est indiqué sur la courbe en bas de la figure.

Par contre, pour des incidences faibles, la largeur du rocking curve simulé augmente. Sa valeur est de 438 arcsec avec un échantillon d'InSb (100) présentant un angle d'asymétrie de -6° ; cette valeur est en accord avec la largeur du rocking curve expérimental qui est de 448 arcsec dans cette géométrie.

4.3.1e Détection

Les photons X $K\alpha$ diffractés par l'échantillon sont mesurés à l'aide d'un détecteur plan ne possédant pas de résolution temporelle : une caméra CCD sensible au rayonnement X placée à une distance de 20 cm de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement d'une caméra CCD (caméra à transfert de charge) est le suivant : un photon est absorbé par la surface sensible du détecteur et génère des paires électron-trou. La densité de charge ainsi créée constitue une représentation analogique du signal à traiter. En juxtaposant en série ces sites sensibles, et en les couplant avec une commande séquentielle on peut réaliser un transfert de charge tout le long du composant, et mesurer le signal incident sur le détecteur. Une caméra CCD est composée de plusieurs milliers de sites sensibles indépendants appelés des pixels [Mat90].

Lors des différentes expériences nous avons utilisé trois détecteurs différents : une caméra CDD X Photometrics serie 200 (dimensions : 512×512 pixels de $19 \mu\text{m}$ de côté [Bas98]) pour l'alignement et l'optimisation de la source X, et comme détecteur principal successivement une caméra CDD X Princeton 1100×330 (les chiffres correspondent aux dimensions en nombre de pixels), puis Princeton 1340×1300 (on utilise ces détecteurs en positionnant un filtre de béryllium devant la surface sensible afin de s'affranchir du rayonnement visible).

Les caractéristiques du détecteur principal (Princeton 1340×1300) sont indiquées dans la table 4.6.

Princeton 1340×1300	détecteur principal
Taille de la surface sensible	1340×1300 pixels
Température d'utilisation	-40°C
Taille d'un pixel	$20 \mu\text{m}$
Courant d'obscurité	inférieur à 0,5 électrons/pixel/s
Bruit de lecture	4-6 électrons à 100 kHz
Dynamique	16 bits

Table 4.6 Caractéristiques de la caméra CCD X Princeton 1340×1300 (détecteur principal).

L'utilisation d'une caméra CCD X nous permet d'avoir une grande sensibilité (limitée par l'efficacité quantique de détection), une bonne résolution spa-

tiale (limitée par la taille des pixels) et une grande dynamique (rapport entre l'intensité maximale et minimale détectable). La lecture du signal est automatique, ne prend que quelques secondes, et on réalise directement des traitements informatiques sur celui-ci.

Les principaux défauts sont la surface limitée, la fragilité d'utilisation, la nécessité d'utiliser des circuits de refroidissement (travail à -40°C pour limiter le courant d'obscurité), l'encombrement et le coût élevé de ce type de matériel.

4.3.1f Résolution spatiale

Nous allons déterminer quelle est la résolution du système expérimental et dans ce but examiner les points suivants :

- Le déplacement minimal détectable des plans atomiques (111) de l'échantillon d'InSb.
- L'amplitude maximale détectable des déplacements des plans atomiques (111) dans l'échantillon d'InSb du fait de la divergence du faisceau X.

L'ensemble des paramètres à prendre en compte pour déterminer la résolution du système expérimental est indiqué sur la figure 4.14.

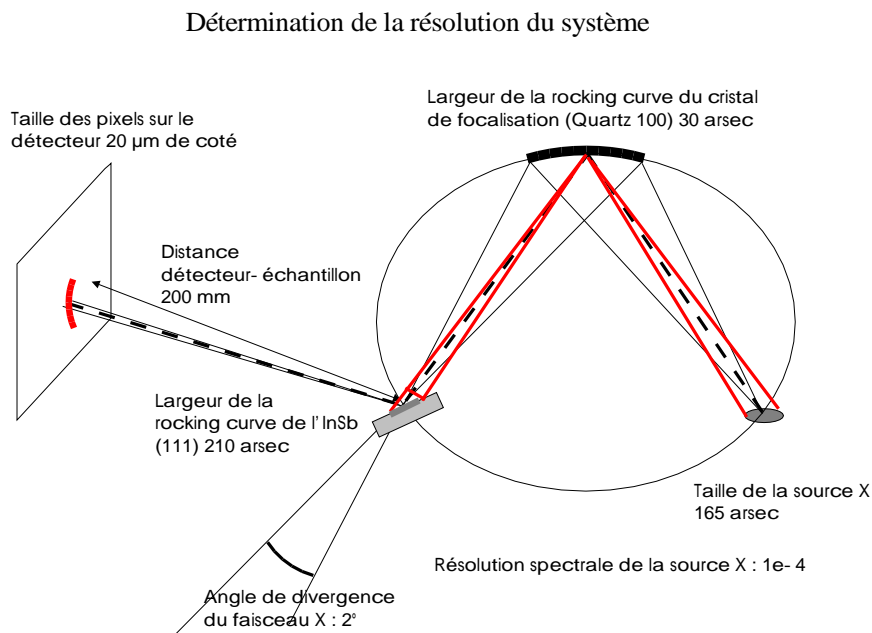


Figure 4.14 Paramètres déterminant la résolution du système expérimental.

La largeur angulaire du faisceau X après diffraction sur le cristal de focalisation dépend de la taille de la source X et de la largeur du rocking curve du cristal

de quartz de l'optique X.

Le diamètre de la source X est estimé à $\phi_{source} = 100 \mu\text{m}$, soit une largeur angulaire $\Delta\theta = \frac{\phi_{source}}{D} = 165 \text{ arcsec}$, où D est la distance entre la source X et l'optique X. La largeur du rocking curve de l'optique X est de 30 arcsec.

C'est donc cette dernière qui détermine la largeur angulaire du faisceau X et on trouve $\frac{\Delta\theta}{\theta} = 1,2 \cdot 10^{-4}$. La dimension de la source X n'influe pas sur les caractéristiques du faisceau diffracté, par contre une augmentation de sa taille conduit à une diminution du flux de photons (l'efficacité de diffraction de l'optique X s'en trouve réduite).

Le plus petit déplacement des plans atomiques détectable Δd par le faisceau X est déterminé à l'aide de la dérivée de la relation de Bragg :

$$\begin{aligned} 2d \sin \theta &= n\lambda \\ 2\Delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \Delta \theta &= n\Delta \lambda \end{aligned} \quad (4.3)$$

On trouve en utilisant les valeurs précédentes $\frac{\Delta d}{d} = 0,54 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$.

La résolution angulaire du détecteur $\Delta\theta_{CCD}$ est fixée par la taille des pixels d_{pix} et la distance entre le détecteur et l'échantillon D_{CCD} . On trouve le résultat suivant : $\Delta\theta_{CCD} = \frac{d_{pix}}{D_{CCD}} = 26 \text{ arcsec}$. C'est à dire une résolution angulaire légèrement inférieure à celle du faisceau X (30 arcsec). On se trouve donc limité par la largeur angulaire du faisceau X dans cette configuration.

L'angle de divergence du faisceau X étant de 2° , le déplacement relatif maximal des plans atomiques observable est alors $\frac{\Delta d}{d} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ (calculé à l'aide de l'équation 4.1 pour $\Delta\lambda = 0$ et $\Delta\theta = 2^\circ$).

4.3.2 Faisceau excitation

Le faisceau laser d'excitation de l'échantillon est produit à partir du faisceau laser femtoseconde issu du second compresseur de la chaîne laser.

Une ligne à retard permet de contrôler la différence de chemin optique entre ce faisceau d'excitation infrarouge et le faisceau sonde X (faisceau infrarouge produisant le rayonnement X). Le faisceau excitation est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'intérieur de l'enceinte expérimentale (le faisceau traverse un hublot de MgF_2 pour entrer dans l'enceinte) avec une lentille de focale 1,5 m qui permet d'obtenir des taches focales de grande dimension.

Pour la grande majorité de nos expériences le faisceau d'excitation infrarouge endommage de manière irréversible la zone excitée de l'échantillon d'InSb. Des translations motorisées permettent d'exposer une zone vierge de ce dernier à chaque tir. Le nombre total de tirs sur un échantillon (plaque de $2 \times 2 \text{ cm}^2$) est limité, ce qui impose d'en changer fréquemment.

Pour étudier le mécanisme de fusion non thermique, il est crucial de connaître avec précision la fluence laser d'excitation absorbée qui est fonction du coefficient de réflexion, et l'épaisseur excitée par le rayonnement infrarouge. Ces deux paramètres peuvent être déterminés au moyen de la valeur de la constante diélectrique des échantillons.

Dans ce but, des mesures d'ellipsométrie ont été effectuées par Jean Marc Frigerio au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris 6. Ces expériences nous ont permis de déterminer :

- l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de l'InSb
- l'épaisseur de peau de nos échantillons
- la réflectivité de nos échantillons

4.3.2a Caractérisation de l'échantillon d'InSb par ellipsométrie

La procédure de caractérisation des nos échantillon d'InSb est la suivante :

- Les mesures d'ellipsométrie permettent de calculer les courbes de réflectivité en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.
- L'épaisseur de la couche d'oxyde présente à la surface de l'échantillon est déduite à partir des valeurs de l'indice complexe pour l'InSb et l'InSb oxydé (tables de Palik).
- On caractérise ensuite les échantillons par une constante diélectrique moyenne prenant en compte la couche oxydée située sur le substrat non oxydé.
- On calcule enfin le coefficient de réflexion et la profondeur de pénétration du faisceau laser à 800 nm dans nos échantillons.

La figure 4.15 montre les courbes expérimentales de réflectivité issues des mesures d'ellipsométrie. La réflectivité est représentée en polarisation S et P en fonction de la longueur d'onde, et pour différents angles d'incidence par rapport à la normale de l'échantillon.

Par comparaison des valeurs de l'indice de réfraction (n,k) , obtenues à partir de la figure 4.15, avec les tables de Palik (figure 4.16), l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de nos échantillons est estimée être de l'ordre de 52 Å.

L'influence de la couche d'oxyde est négligeable pour la sonde X, sauf si le mécanisme que l'on souhaite étudier est confiné sur les premières couches atomiques (par exemple pour de faibles fluences d'excitation laser ou pour un angle d'incidence rasant pour lequel le rayonnement X pénètre peu dans l'échantillon).

Les échantillons peuvent ensuite être caractérisés par une constante diélectrique moyenne ϵ_{moy} qui est fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde d_{ox} ,

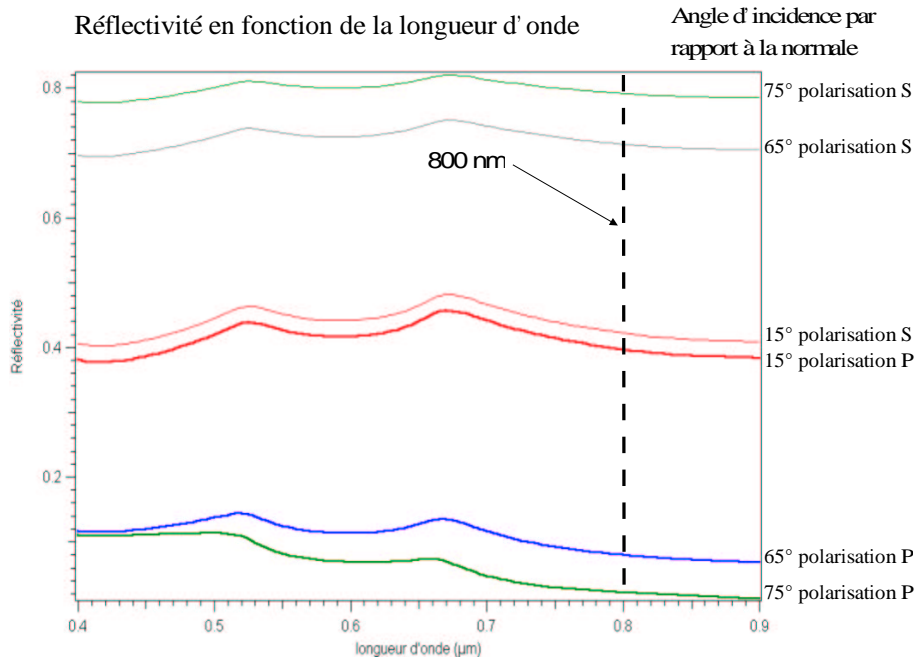


Figure 4.15 Réflectivité des échantillons d'InSb en fonction de la longueur d'onde en polarisation P et S pour différents angles d'incidence (par rapport à la normale de de l'échantillon). Les mesures ont été effectuées par J. M. Frigerio (LPS Paris 6).

Indice de réfraction $\bar{n} = n + i k$ en fonction de l'énergie

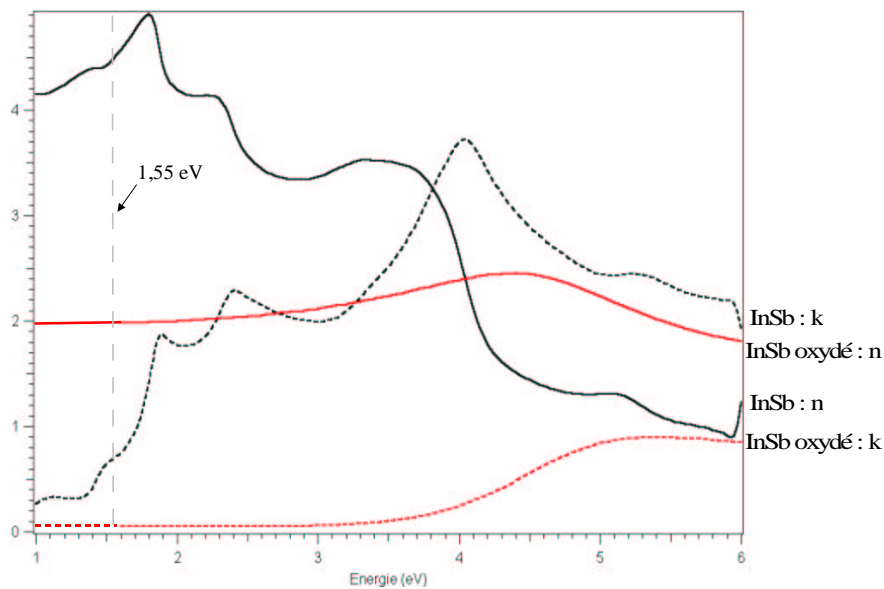


Figure 4.16 Indices de réfraction de l'InSb oxydé et non oxydé en fonction de l'énergie (tables de Palik).

de la constante diélectrique de la couche d'oxyde $\epsilon_{InSb-ox}$ et de celle du substrat d'InSb ϵ_{InSb} . Dans le cas d'une surface non rugueuse et pour des épaisseurs petites devant la longueur d'onde incidente, on peut expliciter la relation liant ces paramètres [Had96] :

$$\epsilon_{moy} = \epsilon_{InSb} + i \frac{4\pi d_{ox} \sqrt{\epsilon_{InSb-ox}} (\epsilon_{InSb} - 1)(1 - \epsilon_{InSb-ox})}{\lambda (\epsilon_{InSb} - \epsilon_{InSb-ox})} \sqrt{\frac{\epsilon_{InSb}}{\epsilon_{InSb-ox}} - \sin^2(\theta)} \quad (4.4)$$

où θ est l'angle d'incidence du faisceau (par rapport à la normale) et λ la longueur d'onde. Nous en déduisons $\epsilon_{moy} = 18,6 + i \times 6,6$ pour nos échantillons.

La réflectivité R et la profondeur de pénétration δ (épaisseur de peau à $1/e$) à 800 nm de nos échantillons (en polarisation P) sont alors obtenues en fonction de l'angle d'incidence à partir des relations suivantes :

$$R = \left| \frac{\epsilon \cos \theta - (\epsilon - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\epsilon \cos \theta + (\epsilon - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right|^2 \quad (4.5)$$

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi \text{Im}[(\epsilon - \sin^2 \theta)^{1/2}]} \quad (4.6)$$

où $\text{Im}[x]$ désigne la partie imaginaire du complexe x .

Les courbes représentées sur les figures 4.17 et 4.18 nous montrent que l'influence de la couche d'oxyde sur les propriétés optiques du matériau reste faible dans l'infrarouge. Le changement induit sur la réflectivité est négligeable. La profondeur de pénétration moyenne de l'excitation laser dans l'échantillon, varie peu quant à elle : elle augmente légèrement à un peu plus de 910 Å au lieu de 850 Å pour l'InSb.

4.3.2b Contrôle de l'épaisseur de l'échantillon excitée par le faisceau infrarouge et sondée par le rayonnement X

Dans la section précédente nous avons montré qu'en fonction de l'angle d'incidence, la profondeur de pénétration de l'excitation laser infrarouge varie peu et se situe autour de 1000 Å. En revanche, la profondeur sondée par la sonde X est fortement dépendante de l'angle d'incidence sur l'échantillon (cf. figure 2.15).

Avec un échantillon d'InSb (111) (la géométrie est symétrique, c'est à dire que l'angle d'incidence est identique à l'angle de diffusion mesuré depuis la surface de l'échantillon), la profondeur sondée par le rayonnement X $K\alpha$ du Si est de 3500 Å, alors que la profondeur de pénétration de l'excitation infrarouge est

Réflectivité en fonction de l'angle d'incidence (par rapport à la normale)
pour une longueur d'onde de 800 nm (polarisation P)

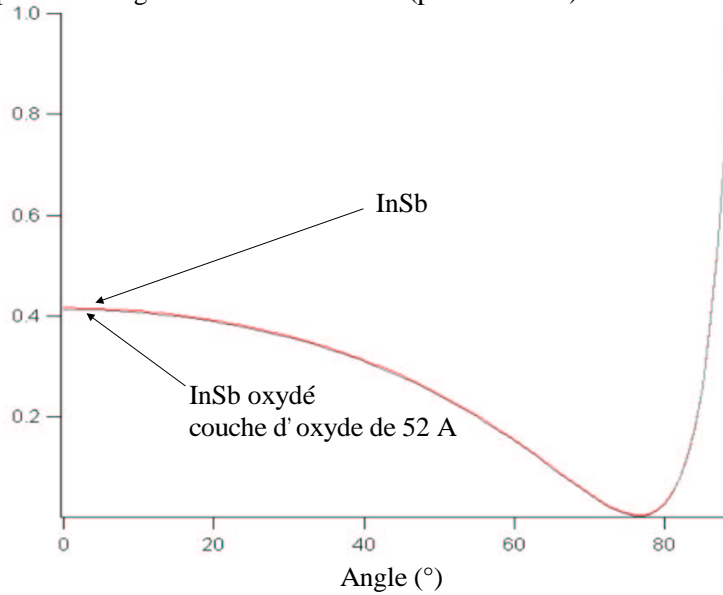


Figure 4.17 Réflectivité de l'InSb à 800 nm en fonction de l'angle d'incidence (par rapport à la normale de l'échantillon).

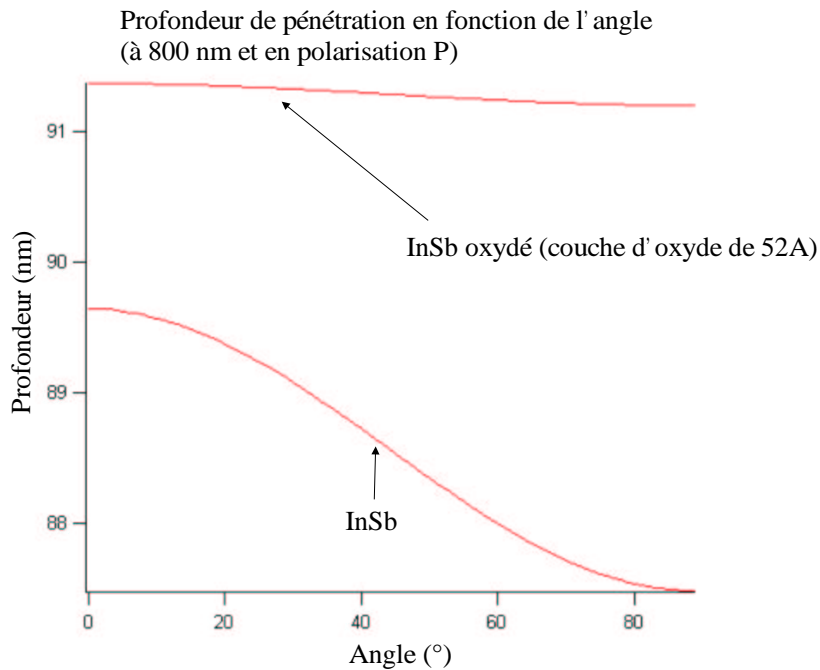


Figure 4.18 Profondeur de pénétration (épaisseur de peau à $1/e$) de l'InSb à 800 nm en fonction de l'angle d'incidence (par rapport à la normale de l'échantillon).

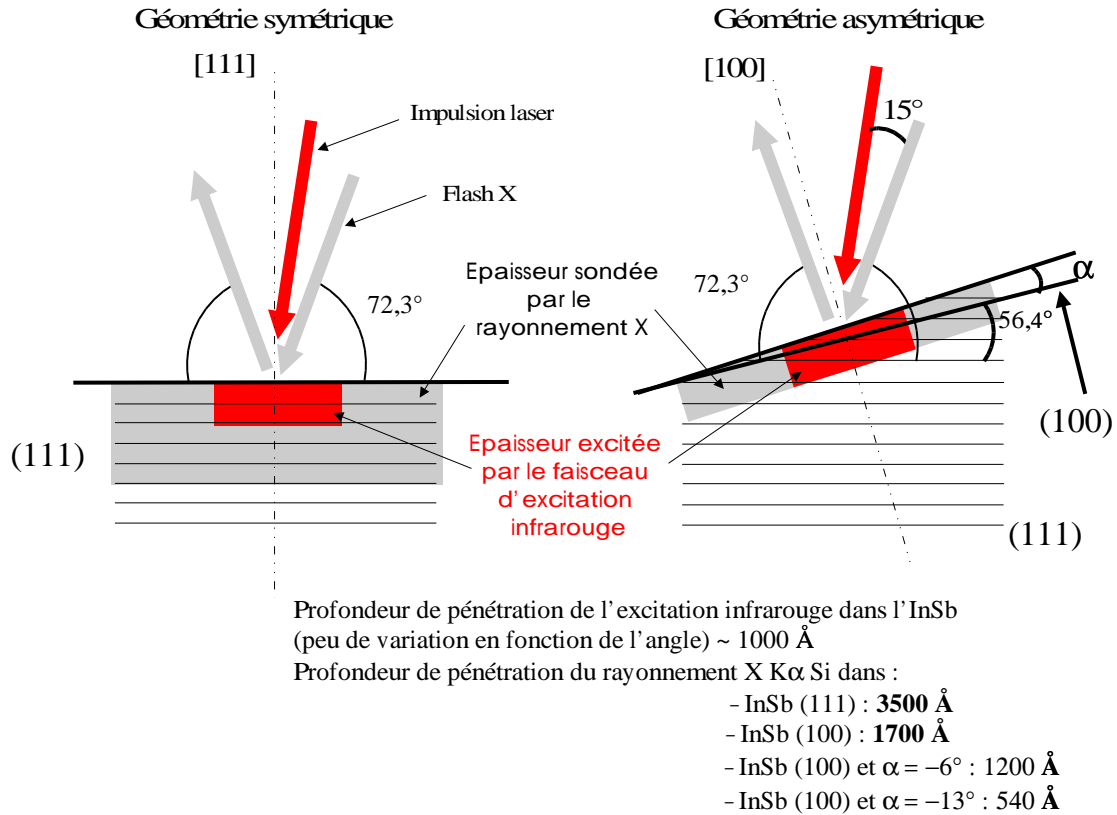


Figure 4.19 Contrôle de la profondeur de l'échantillon sondée par le flash X. Un échantillon d'InSb (111) possède ce plan atomique orienté selon sa surface. En géométrie symétrique l'angle d'incidence est égal à l'angle de diffusion du flash X. En géométrie asymétrique les angles d'incidence et de diffusion du flash X sont différents. Dans un cristal d'InSb (100) les plans diffractants (111) présentent un angle de $56,4^\circ$ par rapport à la surface.

de 1110 \AA . Cela signifie qu'une importante fraction du signal X diffracté ne contient pas d'information provenant de la région excitée.

Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit des expériences de diffraction X femtoseconde, il est nécessaire d'ajuster l'épaisseur sondée par le rayonnement X à la profondeur du faisceau d'excitation. Une solution est d'utiliser des films minces dont l'épaisseur est égale à l'épaisseur de pénétration de l'excitation infrarouge. Une autre solution est de focaliser le faisceau sonde X en incidence rasante par rapport à la surface de l'échantillon afin de limiter la pénétration du rayonnement X $K\alpha$ du Si perpendiculairement à la surface.

Le dessin de la figure 4.19 illustre les différentes géométries utilisées et donne les profondeurs de pénétration dans les différents cas. En incidence normale l'épaisseur d'absorption du rayonnement X dans l'InSb est de 7100 \AA . Des

échantillons d'InSb (100), et (100) orientés avec un angle d'asymétrie de -6° ou de -13° permettent de réduire cette épaisseur à 540 \AA au minimum.

4.3.2c Dimensions de la tache focale infrarouge d'excitation

Afin de sonder une zone de l'échantillon excitée par un flux homogène, le diamètre du faisceau d'excitation doit être supérieur à celui du faisceau X. On travaille typiquement avec une tache focale de l'excitation laser présentant un diamètre (FWHM) trois fois supérieur au diamètre de la tache focale X. On utilise typiquement (en géométrie symétrique avec un échantillon d'InSb (111)) une tache focale infrarouge de $300 \mu\text{m}$ par rapport à une tache focale X de $90 \mu\text{m}$.

Le diamètre effectif des taches focales X et d'excitation est fonction de la géométrie dans laquelle on travaille (échantillon symétrique ou asymétrique). Plus l'angle d'incidence est faible, et plus la projection dans le plan horizontal est large. Dans le cas d'un échantillon d'InSb (100) avec un angle d'asymétrie de -13° , l'angle d'incidence du faisceau X est de $2,9^\circ$, la projection latérale de la tache focale X mesure $1380 \mu\text{m}$ alors que celle de la tache focale du faisceau d'excitation mesure $3500 \mu\text{m}$ (voir la table 4.7).

Géométrie	Taille de la tache laser FWHM (μm)	Taille de la tache X FWHM en μm (angle d'incidence)
Symétrique (111)	300	70 ($72,3^\circ$)
Asymétrique (100)	750	250 ($15,9^\circ$)
Asymétrique (100) et -6°	1200	400 ($9,9^\circ$)
Asymétrique (100) et -13°	3500	1380 ($2,9^\circ$)

Table 4.7 Taille de la tache laser et de la tache X sur l'échantillon dans les différentes géométries utilisées. Le diamètre indiqué correspond à la projection latérale de la tache focale elliptique sur l'échantillon. L'angle entre le faisceau sonde X et celui d'excitation infrarouge est de $15,1^\circ$, ce dernier étant à une incidence plus grande.

La grande dimension de la tache focale d'excitation infrarouge en incidence rasante limite sévèrement le nombre de tirs sur l'échantillon (la zone excitée et endommagée est plus importante). Elle nécessite également une énergie laser plus importante pour atteindre une même fluence ce qui diminue l'énergie laser disponible pour la source X laser plasma (l'énergie totale du laser est distribuée entre les différents faisceaux de l'expérience). On ne peut donc pas utiliser une géométrie dans laquelle l'angle d'incidence est trop faible.

Une reprise d'image en transmission est utilisée pour mesurer les dimensions de la tache focale du faisceau d'excitation et contrôler sa qualité spatiale (cf.

figure 4.5). Elle permet également de positionner l'échantillon par rapport au faisceau X (voir section 4.3.6 la méthode du couteau).

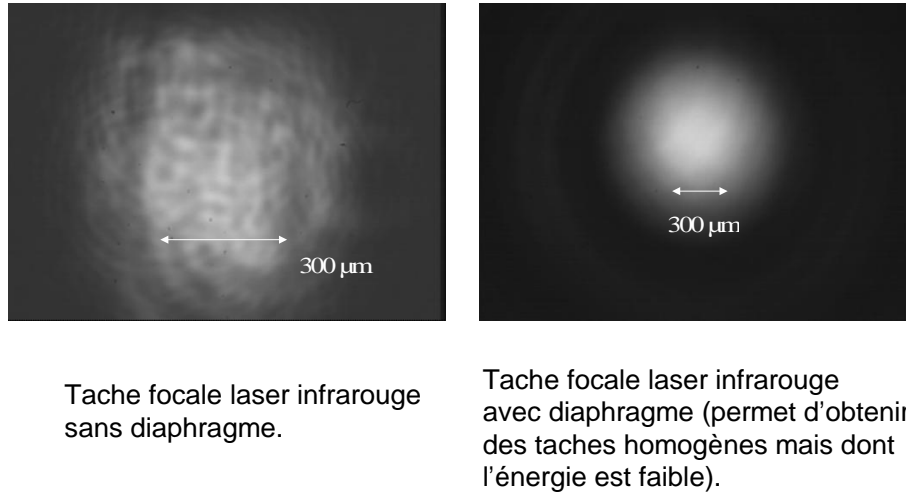


Figure 4.20 Images de la tache focale laser du faisceau d'excitation infrarouge. L'image de gauche est un exemple de tache focale du faisceau d'excitation infrarouge obtenue sans diaphragme. L'image de droite est un exemple de tache focale du faisceau d'excitation infrarouge obtenue avec un diaphragme. Les deux photos ont été réalisées avec des grossissements différents et le diamètre (FWHM) de la tache focale est de $300 \mu\text{m}$ dans les deux cas.

La figure 4.20 montre deux exemples de tache focale du faisceau d'excitation obtenue dans un cas avec un diaphragme, et dans l'autre sans.

On observe, dans le cas où le faisceau n'est pas diaphragmé, que des structures (interférences) sont clairement visibles au niveau de la tache focale infrarouge. La répartition spatiale de l'énergie n'est pas gaussienne, ce qui augmente les erreurs lors de la détermination de la fluence d'excitation.

Avec un diaphragme, on obtient des taches focales homogènes de forme gaussienne. On perd 90% de l'énergie du faisceau d'excitation lors du passage à travers le diaphragme, en conséquence cette méthode est seulement utilisée pour de faibles fluences d'excitation.

4.3.3 Faisceau sonde optique

Le faisceau sonde optique est utilisé pour réaliser des expériences de spectroscopie visible ultrarapide (réflectivité). Il est produit à partir de la voie issue

du second compresseur du système laser qui sert également pour le faisceau laser d'excitation. Une lame séparatrice fine est utilisée pour ne pas modifier la qualité du faisceau.

Une ligne à retard permet de contrôler la différence de chemin optique par rapport aux autres faisceaux (sonde X et excitation). Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une lentille de longue focale (1,5 m) placée à l'intérieur de l'enceinte expérimentale (cf. figure 4.4 et 4.5).

Nous avons travaillé avec deux gammes spectrales : spectre visible et infra-rouge.

A Sonde visible (cf. figure 4.4)

Le faisceau est focalisé dans une cellule d'eau afin de produire un continuum entre 400 nm et 800 nm. On utilise une lame séparatrice pour prélever une partie du continuum et constituer un signal de référence. Après focalisation sur l'échantillon, on collecte spéculairement le faisceau réfléchi que l'on analyse au moyen d'une caméra CCD visible (Photometrics serie 200 fonctionnant sous vide et refroidie à -40°C) située en sortie d'un spectromètre.

Un exemple d'image obtenue sur la caméra CCD visible en sortie du spectromètre est présenté sur la figure 4.21.

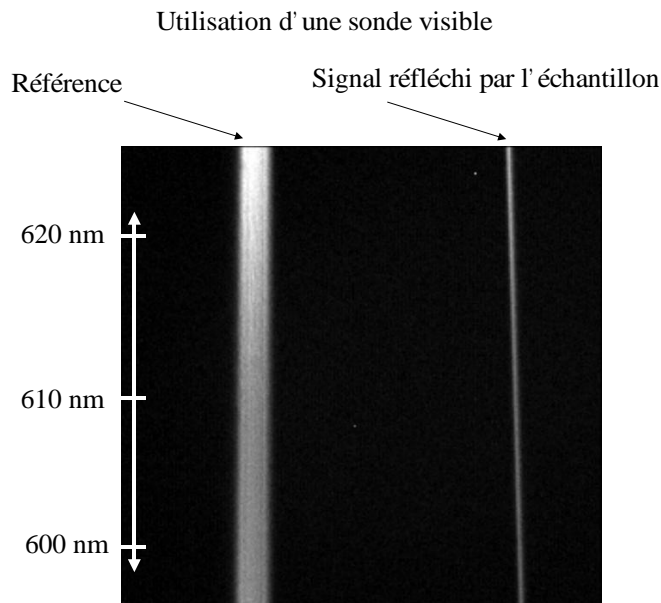


Figure 4.21 Image du continuum en sortie du spectromètre obtenue sur la caméra CCD Photometrics visible. Le signal de référence et le signal réfléchi sont indiqués.

B Sonde purement infrarouge (cf. figure 4.5)

Le faisceau est réfléchi sur une lame de verre afin de réduire l'énergie. On utilise ensuite une lame séparatrice pour prélever une partie du faisceau, et constituer un signal de référence mesuré par une première photodiode infrarouge. L'autre partie de l'impulsion laser est focalisée sur l'échantillon. Le faisceau réfléchi est alors collecté par une seconde photodiode infrarouge.

Les deux photodiodes infrarouges ont préalablement été soigneusement calibrées en énergie. Une lame demi-onde est utilisée pour changer la polarisation du faisceau sonde de P en S afin de pouvoir distinguer la sonde infrarouge de l'excitation infrarouge. Un polariseur réglé pour sélectionner la polarisation S est placé juste avant la photodiode de détection. Pour des fluences incidentes supérieures à 150 mJ.cm^{-2} , un bruit relatif de 10% ayant pour origine l'excitation infrarouge est mesuré sur la photodiode.

Enfin, l'intensité du faisceau sonde optique est maintenue bien en dessous de 1 mJ.cm^{-2} (pour éviter toute excitation supplémentaire de l'échantillon).

4.3.4 Enceinte expérimentale

L'enceinte expérimentale (cf. figure 4.5) est un cylindre de 1 m de diamètre pour 80 cm de hauteur, elle contient la source laser/plasma, l'échantillon et le détecteur. Lors des expériences un vide primaire (10^{-2} mbar) est utilisé dans l'enceinte d'interaction pour éviter toute déformation du front d'onde des faisceaux infrarouges due à des effets non linéaires lors de leur focalisation sur la cible et l'échantillon. D'autre part, ce vide primaire est utile pour limiter l'atténuation du faisceau X produit par le plasma (absorption par l'air).

Les faisceaux laser entrent dans l'enceinte à travers des hublots de MgF_2 (traités anti-réflét infrarouge) afin de ne pas détériorer les qualités spatiales des impulsions laser.

Des translations motorisées Microcontrole sont utilisées pour déplacer la cible de silicium (source X), l'échantillon, ou les détecteurs situés dans l'enceinte à vide. Les différents axes ont été représentés sur la figure 4.5.

A l'extérieur de l'enceinte, des moteurs sont utilisés pour les lignes à retard afin de pouvoir contrôler les délais temporels entre les différents faisceaux avec une précision de $1 \mu\text{m}$ (3,33 femtosecondes).

Enfin, pour réaliser l'alignement de l'ensemble expérimental on utilise un laser Helium/Néon simulant les trajets des faisceaux infrarouges et de la sonde X.

4.3.5 Contrôle de la résolution temporelle de l'expérience de diffraction X femtoseconde

La durée de la transition de phase que nous voulons observer est estimée à 300 fs. Nous ne pouvons la caractériser que si la durée du flash X sur l'échantillon reste inférieure ou égale à une centaine de femtosecondes.

La perte de résolution temporelle dans l'expérience peut être due aux causes suivantes :

- L'élargissement temporel de l'impulsion laser lors de la traversée des optiques (l'épaisseur des lame séparatrices, des lentilles et des hublots doit être minimale).
- Les fluctuations tir à tir de l'intensité laser provoquent des variations de l'énergie des électrons rapides et par conséquent de la durée de l'impulsion X (voir section 2.2.1).
- Le déplacement de la cible de silicium (source X) entre chaque tir (risque de modification de la distance source X-cristal). Le parallélisme de la cible de silicium par rapport aux translations motorisées est donc crucial, car pour limiter cet effet, la position de la source X par rapport au cristal toroïdal doit rester fixe avec une précision de $5 \mu\text{m}$.

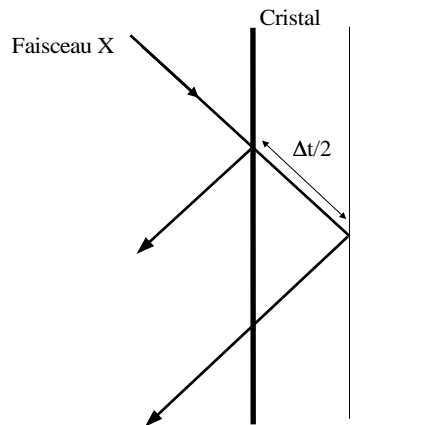


Figure 4.22 Elargissement temporel dans le cristal toroïdal dû à la différence de profondeur de pénétration des photons X.

- La différence de profondeur de pénétration des photons X dans le cristal toroïdal provoque un élargissement de l'impulsion X qui dépend de l'énergie des photons et du choix de ce cristal (figure 4.22). Le retard temporel

résultant est dû à la différence de chemin optique entre les photons diffusés à la surface du cristal et ceux diffusés en profondeur. Dans le cas du cristal de quartz utilisé avec la $K\alpha$ du silicium la profondeur de pénétration est de $7 \mu\text{m}$, ce qui entraîne un élargissement temporel de 40 fs de l'impulsion X (cf. section 2.3.1e).

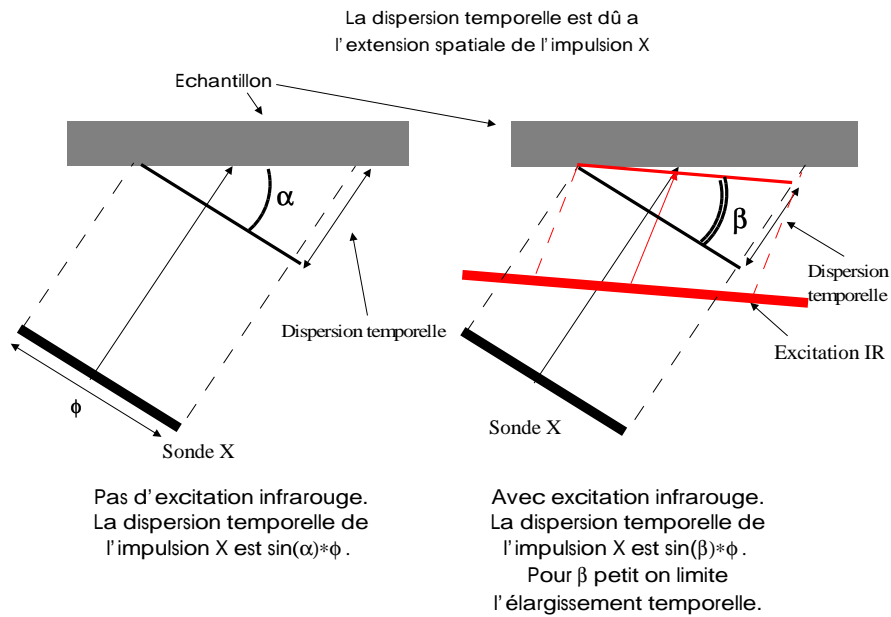


Figure 4.23 Elargissement temporel dû au fait que les faisceaux sonde X et excitation infrarouge ne sont pas colinéaires.

- Le faisceau X et le faisceau infrarouge ne sont pas colinéaires et les fronts d'onde des deux impulsions ne sont pas parallèles (figure 4.23). Le retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X n'est donc pas identique en tout point de la surface de l'échantillon. Pour limiter cette dispersion il faut que l'angle entre les deux faisceaux soit aussi faible que possible. Pour un angle de 15° , la dispersion temporelle est de 60 fs pour un diamètre de tache X de $70 \mu\text{m}$.
- Le déplacement de l'échantillon à chaque tir (risque de modification de la distance échantillon-cristal) provoque un décalage du retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X (cf. figure 4.23). Le contrôle du parallélisme de l'échantillon par rapport aux translations motorisées permet de limiter cet effet.
- De la même manière que pour le cristal de focalisation, la pénétration du rayonnement X dans l'échantillon entraîne une dispersion temporelle qui

dépend de la nature de l'échantillon et de la géométrie. Dans l'InSb, avec le rayonnement $K\alpha$ du silicium, la valeur de cette dispersion est estimée à 5 fs (cf. section 2.3.1e).

En conclusion on estime que la perte de résolution temporelle pour l'expérience de diffraction X femtoseconde est de l'ordre de 100 fs.

4.3.6 Procédures d'alignements spatiaux

D'une manière générale, les alignements (des faisceaux, des cibles : cf. table 4.8) doivent être effectués avec une précision meilleure que $10\ \mu\text{m}$. Je vais présenter ci-dessous les alignements les plus critiques : l'alignement de l'optique X (cristal toroïdal), la superposition spatiale de l'excitation infrarouge avec le faisceau sonde X et la détermination du retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X (coïncidence temporelle sur l'échantillon de l'impulsion infrarouge d'excitation et de l'impulsion de sonde X).

4.3.6a Alignement du cristal toroïdal

La position du cristal toroïdal par rapport à la source X (cible de silicium) est cruciale car elle conditionne le nombre de photons X et la qualité de la tache focale X au niveau de l'échantillon.

Il faut positionner la cible de silicium, le cristal de focalisation et l'échantillon par rapport au faisceau laser en respectant les contraintes géométriques liées au cristal toroïdal (cf. figure 4.24 et section 4.3.1b).

On utilise une aiguille simulant l'emplacement de la cible. Un premier réglage grossier est effectué avec un fantôme en carton pour fixer les distances et les angles cible-cristal-échantillon.

On définit avec un faisceau He:Ne un axe passant par l'aiguille et le centre du cristal. Le cristal est monté sur une rotation centrée. On place le cristal en autocollimation par rapport à l'aiguille. On effectue ensuite une rotation du cristal sur lui même (selon l'axe indiqué sur la figure) de manière à ce que l'axe cristal toroïdal-cible soit à un angle de 56° par rapport à sa surface.

Pour déterminer précisément la distance cristal-cible, lorsque le cristal est en autocollimation, on peut utiliser la lumière diffusée par un laser He:Ne sur l'aiguille, l'image du point source doit se superposer à l'aiguille. Cette technique est rendue délicate par la faible intensité de la lumière rétrodiffusée.

Ensuite, on remplace l'aiguille par la cible de silicium. L'angle d'incidence du laser sur la cible est fixé à l'aide d'un fantôme (un réglage grossier suffit). La lumière du laser He:Ne diffusée collectée puis focalisée par le cristal sur la cible permet de déterminer la position de l'échantillon.

Le dernier réglage source X-cristal s'effectue à l'aide des translations motorisées en optimisant le rayonnement X collecté et focalisé par le cristal (topographie et tache X).

Procédure d'alignement de l'expérience

1 Alignement du système laser

Vérification de l'homogénéité spatiale, de la durée et du contraste de l'impulsion laser infrarouge

Superposition du faisceau He/Ne avec les deux voies issues du système laser

2 Alignement des faisceaux

D'abord à l'aide du faisceau He/Ne puis avec le faisceau infrarouge

Vérification du centrage du faisceau dans les optiques et les hublots

Alignement du système double impulsion

3 *Alignement du cristal toroïdal* (4.3.6a)

Mise en place de la cible de silicium et de l'échantillon

Réglage du parallélisme des supports de cibles par rapport aux déplacements des moteurs

4 Détermination de l'angle d'incidence de la sonde X sur l'échantillon

Mise en autocolimation du faisceau He/Ne diffusé par la cible de silicium sur le cristal de focalisation

5 Visualisation du signal X diffracté par l'échantillon sur la caméra CCD

Optimisation de l'angle de Bragg de l'échantillon

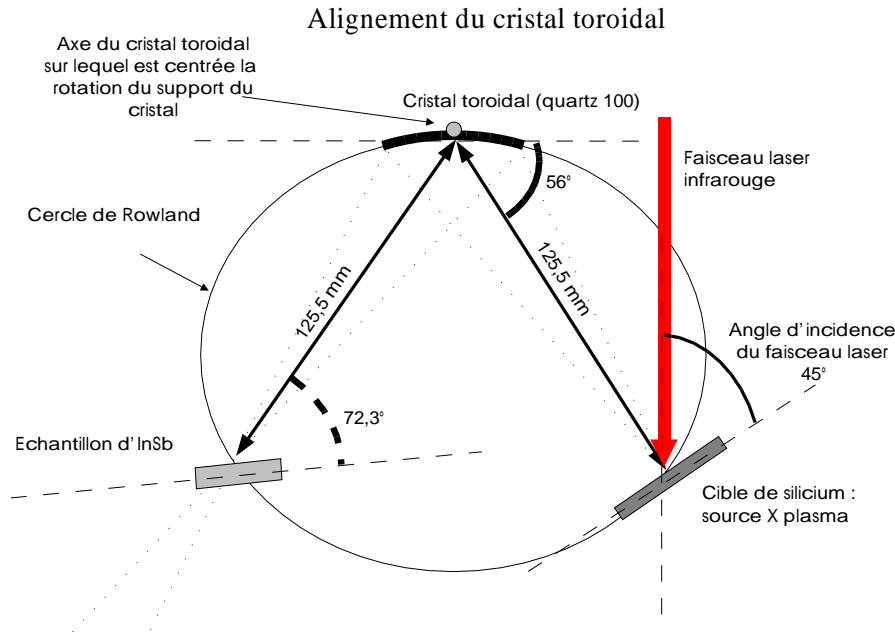
6 *Superposition du faisceau d'excitation infrarouge et de la sonde X sur l'échantillon* (4.3.6b)

7 Choix de l'intensité de l'impulsion d'excitation infrarouge

Imagerie de l'impulsion laser, réglage de la dimension puis de l'énergie incidente sur l'échantillon

8 *Détermination du zéro temporel* (4.3.6c)

Table 4.8 Procédures d'alignements du système expérimental.



4.3.6b Superposition du faisceau d'excitation infrarouge et de la sonde X sur l'échantillon

On veut déterminer la taille de la tache focale X sur l'échantillon et également centrer la sonde X sur l'excitation infrarouge.

On détermine grâce à la méthode du couteau la dimension de la tache focale X pour différentes positions sur l'axe cristal-échantillon (cf. figure 4.25). On effectue des balayages successifs avec l'échantillon sur un bord vertical et un bord latéral définis par un *coin* pour masquer petit à petit le faisceau X. Ces balayages verticaux et horizontaux permettent également de définir la position dans l'espace de la tache X.

Lorsque la taille de la tache focale X est optimale (diamètre de $90 \mu\text{m}$), cette position définit le plan focal de l'excitation infrarouge où l'échantillon sera placé. L'imagerie du coin sur une caméra d'alignement permet alors de superposer le faisceau infrarouge sur la tache focale X.

4.3.6c Détermination du zéro temporel (chemins optiques égaux pour la sonde X et l'excitation infrarouge)

Pour étudier une transition de phase ultrarapide par diffraction X femto-seconde, il est nécessaire de déterminer la coïncidence temporelle du faisceau

Détermination des dimensions de la tache X et de sa localisation spatiale

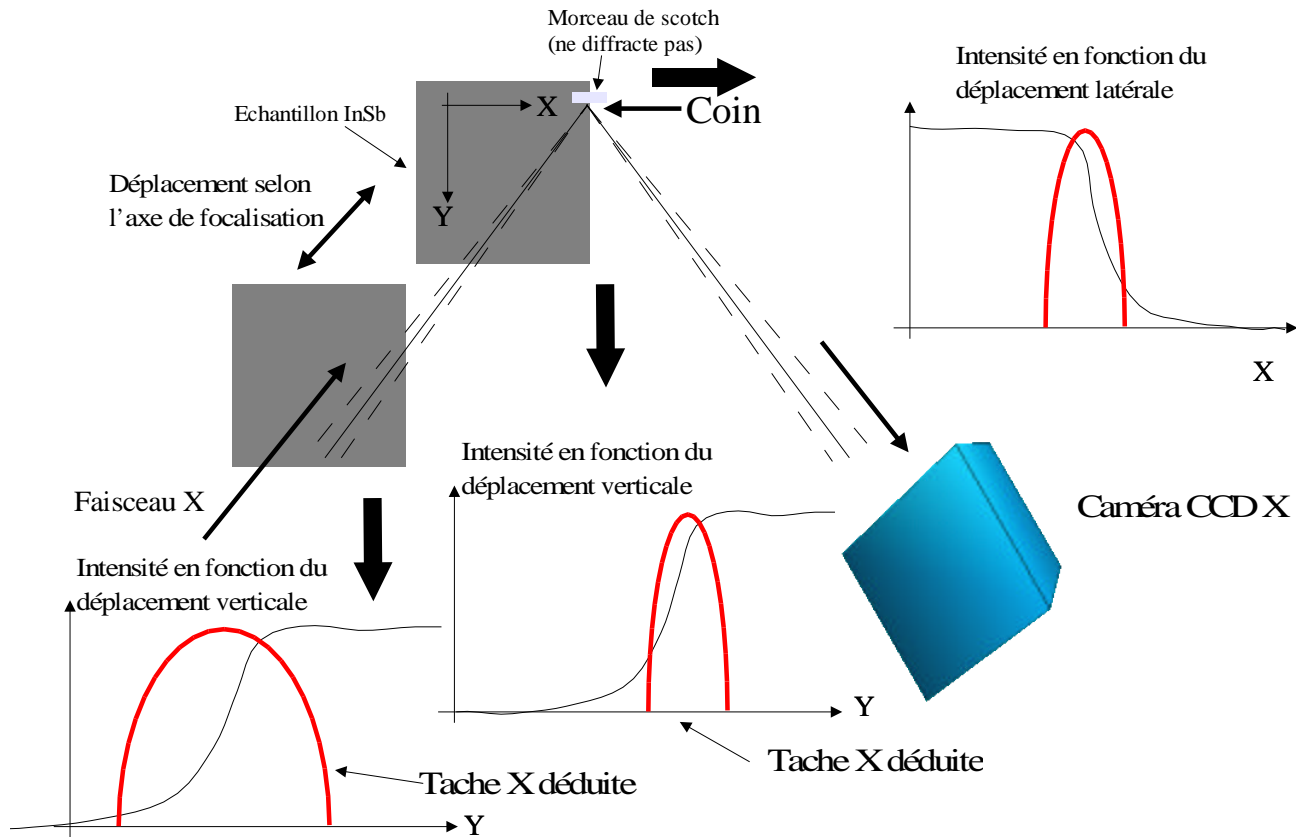


Figure 4.25 Principe de la superposition spatiale de l'excitation infrarouge et de la sonde X. Méthode du couteau.

d'excitation laser infrarouge avec la sonde X au niveau de l'échantillon. On peut ensuite observer la dynamique de la réaction.

Un premier réglage est réalisé par la mesure des chemins optiques des faisceaux excitation et sonde X.

On détermine finement le zéro temporel en réalisant directement l'expérience pompe-sonde sur l'échantillon d'InSb. La modification importante du rocking curve par les effets thermiques (dilatation ou compression) qui ont lieu sur une échelle de temps de 10 ps à 100 ps facilite le réglage.

4.3.7 Procédure d'acquisition des données

Pour réaliser l'expérience de diffraction X femtoseconde il est nécessaire de coordonner et synchroniser la mesure effectuée par les détecteurs et les diagnostics (caméra CCD X, caméra CCD visible, photodiodes infrarouge et X) avec le déclenchement

des tirs laser, la sélection des différents faisceaux (commande des obturateurs de faisceau) et le déplacement de l'ensemble des moteurs.

La commande de l'expérience et l'acquisition des données s'effectuent à l'aide du logiciel de traitement scientifique Labview. Ce logiciel permet également de traiter directement le résultat des mesures.

Trois ordinateurs reliés entre eux par des connections série réalisent l'ensemble de l'acquisition.

– **Macintosh quadra 650.**

Il contrôle la séquence de tir : ouverture des obturateurs pour la sélection des tirs laser et des faisceaux, acquisition des signaux des photodiodes et déplacements des translations motorisées entre chaque tir (cible et échantillon).

– **PC HP Vectra P160.**

Il gère l'ensemble de la séquence d'acquisition, les échanges par port série (coordination et synchronisation des ordinateurs), la commande de la CCD principale, le traitement et la visualisation des données.

– **Macintosh quadra 950.**

Il gère la séquence d'acquisition de la caméra CCD visible pour les expériences pompe-sonde visible.

L'utilisation de plusieurs ordinateurs est imposée par le fait qu'une caméra CCD monopolise toutes les ressources de l'ordinateur. Lors de l'acquisition d'une image, aucune action n'est simultanément possible.

Le schéma de la figure 4.26 présente les programmes utilisés pour réaliser une courbe expérimentale (évolution du rocking curve en fonction du retard entre l'excitation laser et la sonde X).

Une courbe expérimentale se construit de la manière suivante :

- On sélectionne (réglage de la ligne à retard) le retard entre l'excitation infrarouge et la sonde pour lequel on souhaite mesurer le signal X diffracté.
- Pour un retard donné on effectue la séquence expérimentale suivante :
 - *Référence avant excitation* : on effectue 3 tirs lasers avec seulement le faisceau sonde X et sans le faisceau excitation. On mesure donc un rocking curve de référence correspondant à l'échantillon encore vierge d'excitation laser. Le rocking curve est normalisé par les trois valeurs de la photodiode X qui correspondent aux trois tirs lasers.
 - *Signal transitoire* : on effectue un tir laser avec à la fois le faisceau sonde X et le faisceau excitation. Le rocking curve mesuré permet d'observer la

Réalisation d'une courbe expérimentale

On exécute le programme principal pour chaque retard pompe-sonde à effectuer pour la courbe

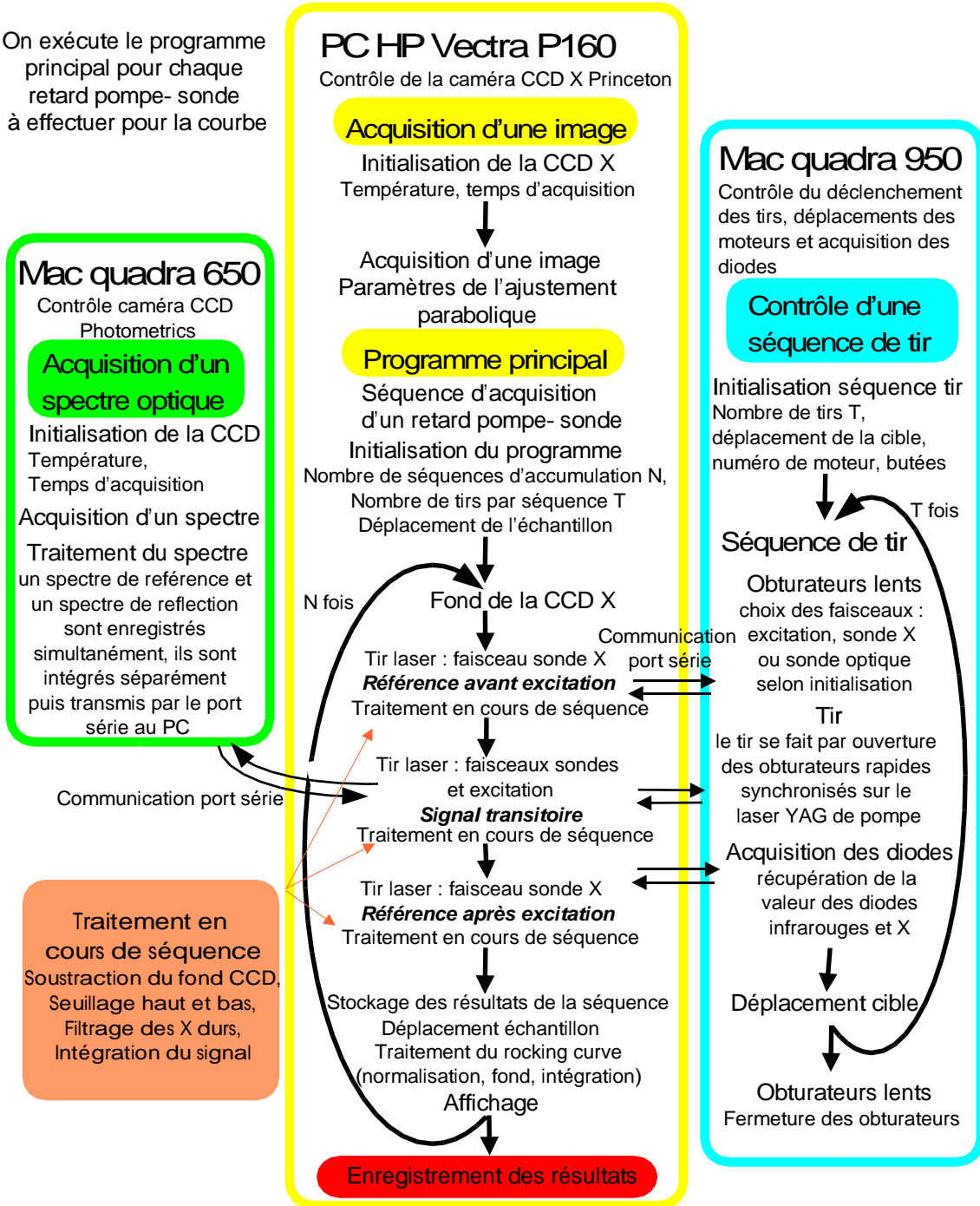


Figure 4.26 Procédure d'acquisition des données.

dynamique de la réaction initiée par l'excitation infrarouge pour le retard choisi. Le rocking curve est normalisé par la valeur de la photodiode X qui correspond au tir laser.

- *Référence après excitation* : on effectue 3 tirs lasers avec seulement le faisceau sonde X et sans le faisceau excitation. On mesure donc un rocking curve de référence correspondant à l'échantillon endommagé (ou encore pour un retard infini). Ce rocking curve est normalisé par les trois valeurs de la photodiode X qui correspondent aux trois tirs lasers.
- On déplace la cible et l'échantillon sur des zones vierges, et on effectue pour un retard inchangé la même séquence expérimentale n fois afin d'améliorer le rapport signal sur bruit (typiquement $n = 10$).
- On obtient pour un même retard trois rocking curves (moyenne des trois rocking curves sur les n séquences). La comparaison du rocking curve *référence avant excitation* avec *signal transitoire* permet de suivre la dynamique de la réaction produite après l'excitation infrarouge dans l'échantillon. Le rocking curve *référence après excitation* donne des informations sur la manière dont s'est relaxée la réaction initiée par l'excitation laser.
- On effectue la même opération pour un autre retard jusqu'à ce que la courbe soit suffisamment complète (ou bien que la surface de la cible ou de l'échantillon soient entièrement endommagés).

Le temps de déplacement des moteurs, l'ouverture des obturateurs et le traitement des données limitent l'acquisition à un taux de répétition de 1 Hz au lieu de 10 Hz.

Une série de courbes est effectuée sur un même échantillon (c'est à dire pour une même profondeur de pénétration du flash X mais pour différentes fluences d'excitation) et lors d'une seule séquence expérimentale afin que les différents points soient mesurés dans des conditions similaires (cf. par exemple 5.13 et 5.15). Lorsque l'ensemble du dispositif est prêt et l'acquisition commencée, en général la réalisation de ces courbes demande plus d'une douzaine d'heures.

CHAPITRE 5

Résultats expérimentaux

5.1 INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'ensemble des résultats obtenus lors de cette première application de la technique de diffraction X femtoseconde à l'étude d'une transition de phase solide/liquide ultrarapide dans un semiconducteur.

Tout d'abord, nous allons étudier le régime aux temps courts (inférieurs à quelques picosecondes après l'excitation par l'impulsion laser).

Nos expériences vont, sans ambiguïté, mettre en évidence la transition de phase solide/liquide ultrarapide qui se produit après l'excitation par l'impulsion laser femtoseconde.

Nous effectuerons ensuite la caractérisation de ce processus : évolution de la durée du mécanisme ultrarapide et de l'épaisseur de la couche liquide, en fonction de la fluence d'excitation incidente et de la profondeur de l'échantillon sondée par le rayonnement X. Deux techniques sont mises en œuvre pour étudier la transition de phase ultrarapide. Celle qui a principalement été exploitée dans cette thèse utilise des échantillons asymétriques d'InSb (cf. figure 4.19). La seconde est basée sur l'emploi de films minces déposés sur un substrat non diffractant dans la gamme d'énergie du faisceau sonde X (échantillons de tellure de cadmium déposés sur de l'AsGa).

Nous comparerons nos résultats expérimentaux avec les modélisations numériques présentées dans la section 3.5.2 (excitation d'un semiconducteur par une impulsion

laser). Nous discuterons en particulier de la valeur du seuil de déclenchement du mécanisme de fusion non thermique, de l'épaisseur de la couche liquide, et de la durée de la transition de phase ultrarapide. Pour déterminer les paramètres nécessaires à ces simulations numériques, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie infrarouge qui seront présentées dans l'annexe III.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'analyse des résultats obtenus pour des temps longs (supérieurs à quelques picosecondes après l'excitation laser), car la technique de diffraction X femtoseconde n'est pas limitée à l'étude de processus ayant lieu sur une échelle de temps sub-picoseconde. Nous décrirons l'évolution de l'intensité du signal X diffracté en fonction du retard entre l'excitation laser et le faisceau sonde X, puis en fonction de la fluence d'excitation (pour un retard fixe). Nous comparerons les résultats expérimentaux avec les modélisations présentées dans la partie 3.6 (solution analytique de Thomsen et al. et modèle à deux températures). Ces simulations numériques permettront de déterminer l'évolution de la température et de la contrainte générées dans l'échantillon.

5.2 MISE EN ÉVIDENCE DE LA TRANSITION DE PHASE SOLIDE-LIQUIDE (RÉGIME FEMTOSECONDE)

5.2.1 Evolution de l'intensité de la sonde X en fonction du retard suivant l'excitation laser

La figure 5.1 montre les rocking curves obtenus par diffraction X femtoseconde pour différents retards suivant l'excitation infrarouge. L'échantillon est de l'InSb (100), le signal X est diffracté sur les plans réticulaires (111). La fluence d'excitation absorbée est 163 mJ.cm^{-2} .

La mesure des rocking curves est effectuée selon la méthode expliquée au chapitre 4 (section 4.3.7). Nous effectuons la séquence expérimentale suivante : *référence avant excitation*, *signal transitoire* et *référence après excitation* pour un retard fixé entre l'excitation infrarouge et la sonde X. L'accumulation du signal X diffracté sur dix mesures successives permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Pour chaque retard indiqué sur la figure 5.1 (compris entre -20 ps et 25 ps), les trois rocking curves de la séquence d'acquisition sont présentés.

On observe sur les rocking curves de la figure 5.1 que l'évolution du signal X a lieu sans élargissement ni décalage spectral jusqu'à un retard de 5 ps. Il se produit un décalage spectral et un élargissement du rocking curve pour des retards supérieurs à 10 ps, ce qui traduit une compression du réseau cristallin (se reporter au rocking curve 8. de la figure 5.1).

La figure 5.2 représente l'évolution de l'intensité de la sonde X intégrée et normalisée en fonction du retard suivant l'excitation infrarouge.

On construit cette courbe de la manière suivante : on intègre les rocking curves

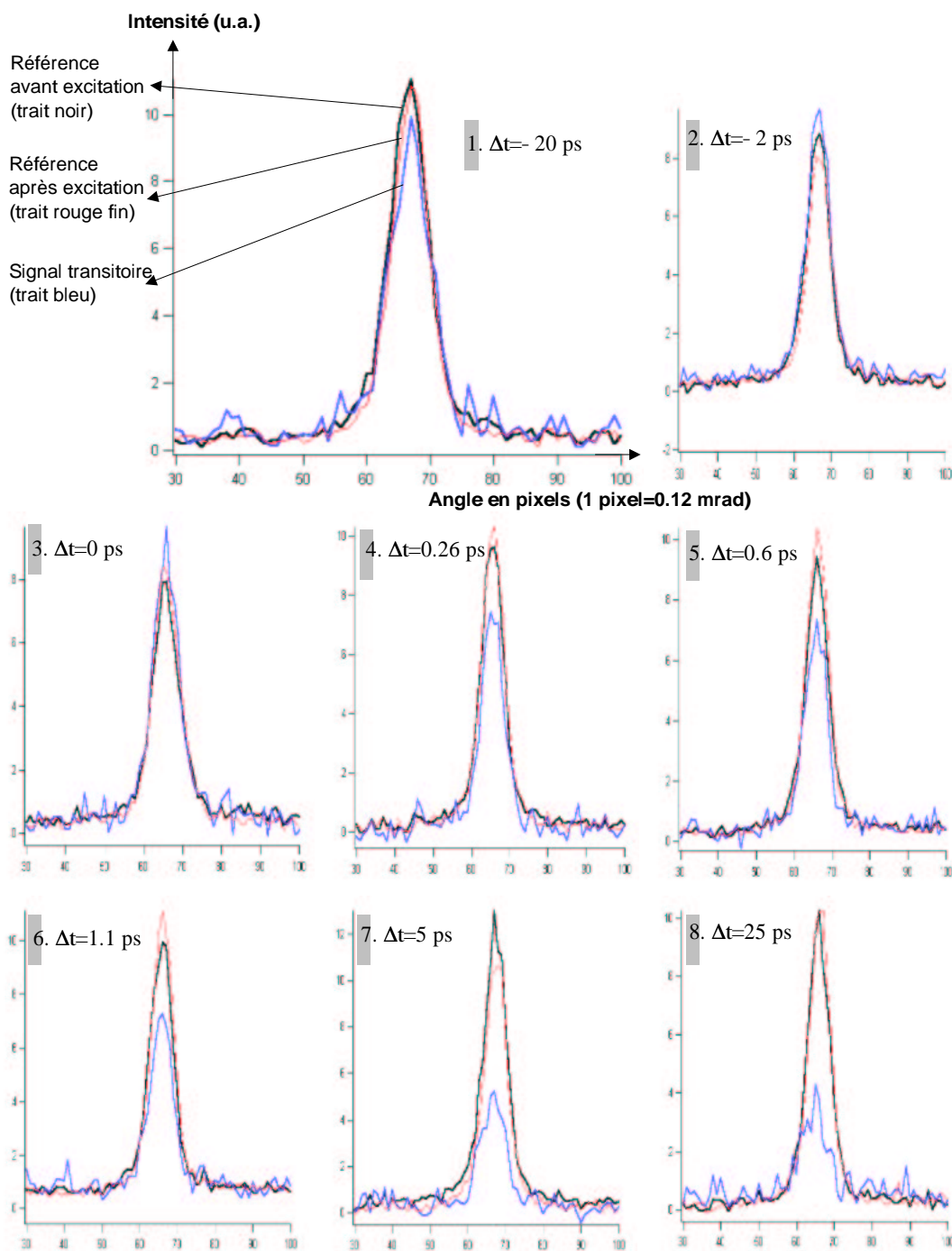
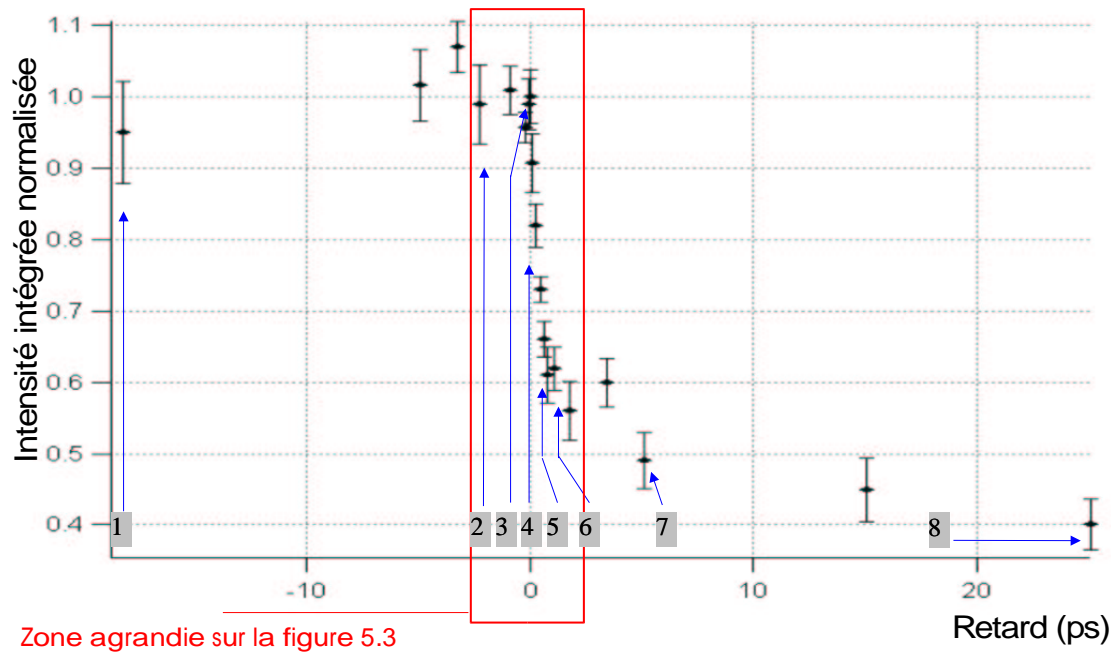


Figure 5.1 Rocking curves (*référence avant excitation*, *signal transitoire* et *référence après excitation*) obtenus par diffraction X femtoseconde pour différents retards Δt entre l'excitation laser et la sonde X sur un échantillon d'InSb (100) avec une fluence d'excitation de 163 mJ.cm^{-2} .



Zone agrandie sur la figure 5.3

Les chiffres indiquent les rocking curves représentés sur la figure 5.1 correspondant aux points de la courbe

Figure 5.2 Intensité X intégrée normalisée en fonction du retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X (échantillon d'InSb (100)). La fluence d'excitation absorbée est 163 mJ.cm^{-2} . Les points correspondants (numérotés de 1 à 8) aux rocking curves de la figure 5.1 sont indiqués.

pour chaque retard, puis on normalise la valeur intégrée du rocking curve correspondant au *signal transitoire* en la divisant par la valeur intégrée du rocking curve correspondant à la *référence avant excitation*.

Avant l'excitation laser, le rocking curve correspondant au *signal transitoire* n'est pas perturbé et l'intensité intégrée normalisée de la sonde X reste fixe, et est égale à l'unité.

Après l'excitation laser, on distingue deux parties dans la courbe : un régime femtoseconde (inférieur à une picoseconde) et un autre picoseconde. La chute ultrarapide de l'intensité de la sonde X est suivie par une diminution d'intensité en un temps caractéristique beaucoup plus long, de 5% à 10% en quelques picosecondes.

Un agrandissement de la courbe de la figure 5.2 pour des retards compris entre -2,5 ps et 2 ps est présenté sur la figure 5.3.

On observe que l'intensité de la sonde X diminue brutalement de 40% en un temps caractéristique $\tau = 400 \text{ fs}$. Ce temps caractéristique est obtenu en effectuant un

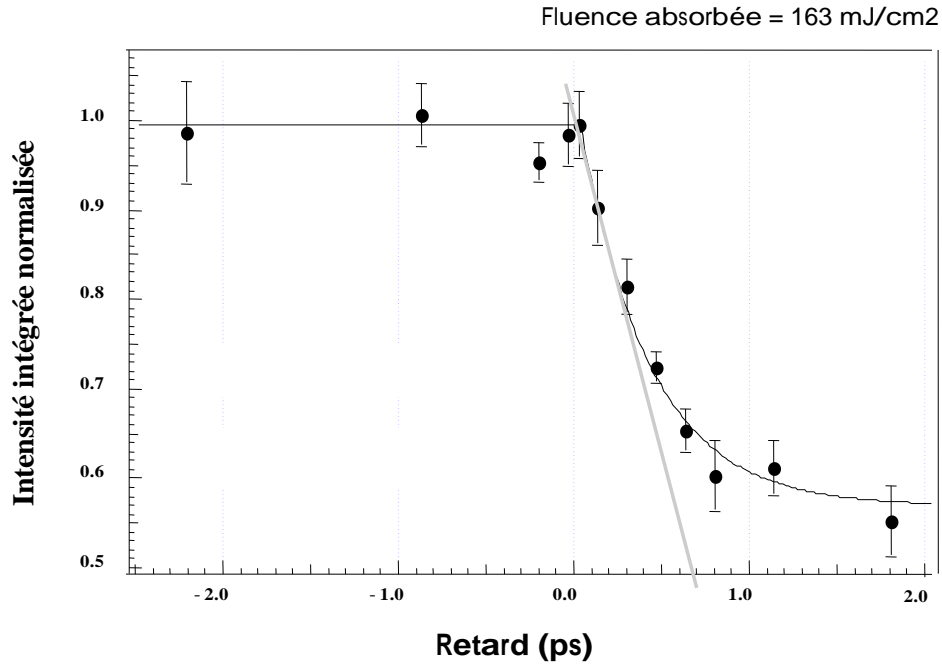


Figure 5.3 Intensité de la sonde X intégrée normalisée en fonction du retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X (échantillon d'InSb (100)). La fluence d'excitation absorbée est $163 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette figure est un agrandissement de la zone où a lieu l'évolution ultrarapide du signal X diffracté sur la courbe de la figure 5.2. La chute ultrarapide de l'intensité de la sonde X indique la présence d'une couche non diffractante de 950 \AA d'épaisseur à la surface de l'échantillon. La durée du mécanisme à l'origine de cette chute est de 400 fs . La droite représentée sur la figure correspond à la pente initiale de la chute du signal X diffracté et permet d'estimer la vitesse de propagation du mécanisme à l'origine de la chute de l'intensité X.

ajustement numérique (représenté sur la figure 5.3) par une exponentielle décroissante du type $I = I_o \exp -\frac{t}{\tau}$ où I_o est l'intensité du rayonnement X incident, et I est l'intensité diffusée.

La chute ultrarapide du signal X traduit la présence d'une couche de plans atomiques non diffractante à la surface de l'échantillon d'une épaisseur de 950 \AA . Cette épaisseur est obtenue en effectuant le produit du taux de chute de l'intensité de la sonde X par l'épaisseur de l'échantillon sondée par le rayonnement X.

Comparaison des résultats de spectroscopie X et visible

Afin de s'assurer que l'on se trouve dans des conditions expérimentales comparables à celles de toutes les études de fusion non thermique effectuées par spectroscopie

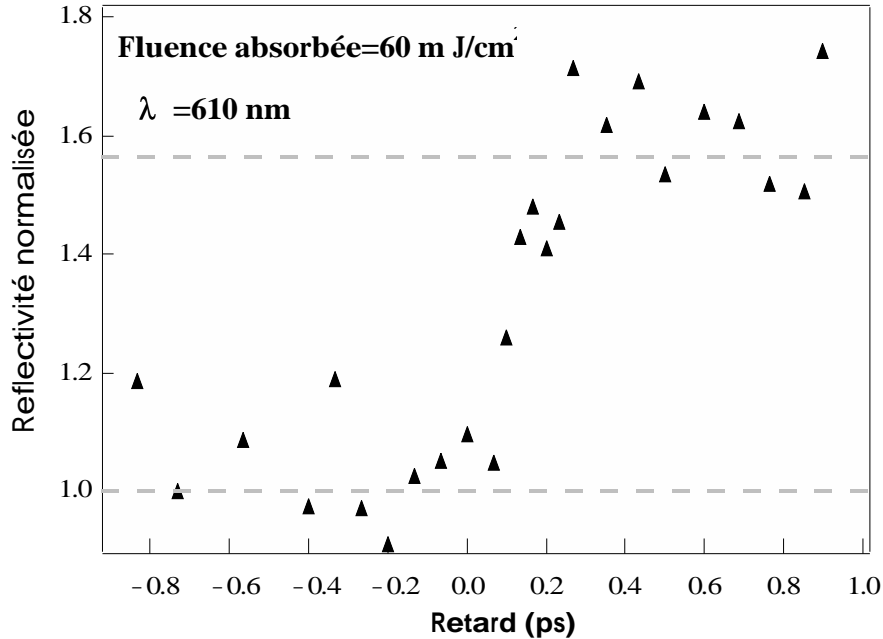


Figure 5.4 Evolution de la réflectivité normalisée d'une sonde visible, centrée à une longueur d'onde de 610 nm, en fonction du retard pompe-sonde. L'échantillon est de l'InSb (111) et la fluence laser d'excitation absorbée est 60 mJ.cm⁻². La durée totale sur laquelle la réflectivité augmente est de l'ordre de 350 fs.

visible ultrarapide, nous avons utilisé simultanément une sonde visible et une sonde X.

La figure 5.4 montre l'évolution de la réflectivité normalisée de la sonde visible en fonction du retard suivant l'excitation infrarouge. Le spectre de la sonde est centré à 610 nm (cf. figure 4.21) et la fluence laser d'excitation absorbée est 60 mJ.cm⁻². Cette courbe a été réalisée sur un échantillon d'InSb (111) simultanément avec une expérience de diffraction X femtoseconde (la courbe de spectroscopie X correspondante est sur la figure 5.13, elle présente un temps caractéristique de chute de 500 fs).

Les résultats que nous avons obtenus en réflectivité optique sont en accord avec les études précédentes qui ont été réalisées sur des semiconducteurs, et notamment avec celle de Shumay et al. sur l'InSb (étude de la réflectivité avec une sonde infrarouge présentée sur la figure 3.4). Dans cette étude, l'augmentation de la réflectivité a lieu sur une durée qui s'étend de 500 fs à quelques picosecondes en fonction de la fluence laser.

A fluence d'excitation égale, l'augmentation de la réflectivité mesurée par la sonde infrarouge et la chute de l'intensité de la sonde X s'effectuent en des temps caractéristiques comparables.

Le rayonnement X permet d'obtenir une information sur les positions atomiques et est donc sensible à un éventuel changement de structure de l'échantillon. Nos résultats de spectroscopie X semblent indiquer l'existence d'une transition de phase solide/liquide ultrarapide produite par l'impulsion laser femtoseconde, ce qui confirmerait les études précédentes effectuées par des techniques de spectroscopie visible ultrarapide.

5.2.2 Nature du mécanisme

L'objectif de cette partie est de s'assurer que le processus responsable de cette évolution de l'intensité de la sonde X est bien une transition de phase solide/liquide ultrarapide. La chute du signal X pourrait également être expliquée par les processus suivants :

- Fusion thermique.
- Effet de type Debye Waller.
- Production d'un plasma haute température.
- Transition solide/solide.

Nous allons montrer que le mécanisme de fusion non thermique est le seul à être en accord à la fois avec les données expérimentales, qui ont été observées sur les échantillons d'InSb, et avec les études théoriques (cf. partie 3.4).

5.2.2a Fusion non thermique

La chute ultrarapide de l'intensité de la sonde X est en accord avec l'existence d'une transition de phase solide/liquide.

Deux arguments montrent que ce processus ne peut pas être d'origine thermique. En effet, le transfert de l'énergie des électrons excités aux vibrations thermiques prend plusieurs picosecondes (se reporter à la partie 3.1) alors que la figure 5.3 montre que le mécanisme ultrarapide a lieu en une durée bien inférieure (400 fs) à ce temps caractéristique. On ne détecte les premiers effets thermiques de compression du réseau cristallin (décalage spectral et élargissement du rocking curve) que pour des retards supérieurs à 5 ps.

Le second argument consiste à comparer la vitesse du processus ultrarapide avec celle du son dans l'InSb ($3,38 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$). Ce mécanisme s'établit avec une vitesse supra-sonique de $1,3 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ (cette vitesse est estimée en calculant la pente de la

chute du signal X diffracté, cf. figure 5.3). Cette vitesse est 40 fois plus rapide que la vitesse du son et n'est pas caractéristique d'un mécanisme d'origine thermique. Une fusion ordinaire thermique est hétérogène et se déclenche par nucléation, en général depuis la surface, puis se propage dans le volume du matériau à une vitesse qui est au maximum la vitesse du son dans l'échantillon.

La durée de la chute de l'intensité de la sonde X (400 fs) est en accord avec les valeurs attendues pour le mécanisme de fusion non thermique. Les études expérimentales et théoriques dans le silicium ont montré que l'excitation électronique de la bande de valence pouvait atteindre 15%, et que la durée de la transition de phase ultrarapide était de l'ordre de 120 fs [SB94] [STBdL95] [SH96]. Ce temps caractéristique est inversement proportionnel à la fréquence des phonons ω dans l'échantillon, ce qui permet de l'extrapoler au cas de l'InSb à l'aide de la relation suivante : $\omega \propto d^{-2}M^{-\frac{1}{2}}$ où d est la distance inter-atomique et M la masse atomique (équation 3.1 [SB94]). Lorsque les différences dues à la structure de bande sont négligées, on trouve un temps caractéristique de 350 fs dans l'InSb, ce qui est en accord avec l'évolution du signal X mesuré pour une fluence d'excitation de 163 mJ.cm^{-2} .

On peut également comparer le temps caractéristique expérimental avec les simulations de Allen et al. représentées sur la figure 3.7 qui montre l'évolution du déplacement moyen des atomes en fonction du temps dans le cas de l'InSb. On constate que d'une manière similaire aux calculs réalisés sur le silicium, le déplacement atomique peut atteindre 1 \AA en près de 120 fs. Il est cependant délicat de déterminer avec ces courbes la durée du mécanisme ultrarapide. En effet, contrairement à nos mesures, ces calculs n'incluent ni l'évolution du champ électromagnétique dans l'échantillon, ni les effets de volume (voir section 5.4.2).

5.2.2b Effet de type Debye Waller

La forte excitation électronique produite dans le semiconducteur par l'impulsion laser génère des phonons. Ces derniers pourraient être à l'origine d'un effet de type Debye Waller (agitation thermique), et provoquer une diminution de l'intensité du signal X diffracté (cf. section 2.3.1d).

Nous allons effectuer une première estimation de l'effet des phonons sur l'intensité du signal X diffracté en considérant le déplacement atomique moyen pour une température proche de la fusion thermique. Ce dernier est $\sqrt{\langle u^2 \rangle} = 0,26 \text{ \AA}$ dans le cas de l'InSb (cette valeur prend en compte l'effet des phonons acoustiques et optiques [VGM71]). La diminution de l'intensité de la sonde X produite par un tel déplacement atomique reste inférieure à 10% (calculé à l'aide de l'équation 2.10), ce qui ne peut pas expliquer la chute du signal X de près de 40% que nous observons. Afin de simuler l'amplitude de la chute observée, il faudrait considérer des déplacements atomiques de $0,5 \text{ \AA}$, soit une distance bien plus élevée que celle qui est nécessaire à la destruction du réseau cristallin.

Le transfert de l'énergie des électrons excités vers les phonons se fait en un temps caractéristique de plusieurs picosecondes, sauf pour les phonons optiques longitudinaux (LO). Dans l'hypothèse où l'oscillation des atomes due aux phonons LO a lieu de manière cohérente sur l'ensemble du volume sondé, celle-ci peut-elle provoquer une diminution de l'intensité X diffractée ?

Nous allons simuler cet effet de façon simple à l'aide du logiciel SpotX présenté dans la section 2.3.2. On introduit dans le logiciel une maille élémentaire identique à celle de l'InSb à froid, mais dont les positions des atomes correspondent aux positions extrêmes des oscillations des phonons LO (ce mode est selon axe [111] dans l'InSb, qui est également le plan atomique que l'on sonde avec le rayonnement X).

On observe, avec une amplitude d'oscillation de 0,16 Å (une telle amplitude est très importante pour les phonons LO [VGM71]), une augmentation de l'intensité du rocking curve de 65 %, et une diminution de 76% pour chacune de ces positions extrêmes.

Il faut remarquer que l'on se place ici dans une situation très favorable pour observer l'effet des phonons LO. En effet, cette hypothèse revient à considérer que le taux d'excitation de ces phonons est maximal.

Puisque la durée de la sonde X est similaire à la période d'oscillation d'un phonon LO ($T_{LO} = 170$ fs), une éventuelle modification observable du rocking curve correspond à l'effet moyen sur l'ensemble de la durée de la sonde X.

Ainsi, en effectuant la moyenne des deux contributions extrêmes du signal lors de l'oscillation des atomes, on trouve que l'effet moyen des phonons LO correspond à une diminution de l'intensité de la sonde X inférieure à 5% ; ce qui ne peut expliquer les résultats obtenus (chute observée de 40% de l'intensité de la sonde X).

La chute de l'intensité de la sonde X ne peut pas être due à un effet de type Debye-Waller produit à la suite de l'excitation de l'échantillon par l'impulsion laser infrarouge.

5.2.2c Production d'un plasma haute température

La production d'un plasma haute température par l'excitation laser correspond à la formation d'un gaz ionisé à la surface de l'échantillon. Ce mécanisme détruit le réseau cristallin, et est suivi par un processus d'ablation de l'ensemble du volume sur lequel est produit le plasma.

La destruction du cristal par plasma en moins d'une picoseconde pourrait expliquer la chute ultrarapide du signal X diffracté.

Pour écarter l'existence d'un tel mécanisme nous avons effectué des analyses post mortem afin de détecter la présence éventuelle d'un processus d'ablation, et nous avons déterminé le seuil de formation d'un plasma haute température par spectroscopie plasma.

A Analyses post mortem

i Signal X diffracté aux temps infinis

La figure 5.5 montre l'évolution de l'intensité intégrée normalisée de la sonde X en fonction du retard entre l'excitation laser et la sonde X (fluence laser absorbée de 70 mJ.cm^{-2} avec un échantillon d'InSb (111)). La courbe est un guide visuel correspondant aux rocking curves expérimentaux représentés sur la figure.

On retrouve ce qui a déjà été observé sur les courbes présentées sur les figures 5.1, 5.2 et 5.3. A partir d'un retard $\Delta t = 6 \text{ ps}$, la signature des effets thermiques apparaît : on observe un décalage angulaire, un élargissement et une diminution en intensité du rocking curve. Le signal de diffraction X transitoire disparaît quasi complètement à $\Delta t = 90 \text{ ps}$, et réapparaît pour un retard de l'ordre de $\Delta t = 300 \text{ ps}$.

Pour des temps infinis, il se produit un recouvrement quasi complet du rocking curve jusqu'à son niveau initial avant excitation, excepté une diminution d'intensité de 0% à 30% en fonction de la fluence d'excitation laser et également des échantillons utilisés (impuretés à la surface).

L'évolution du signal X diffracté pour des temps infinis peut être expliquée de la manière suivante :

- Il se produit un processus de fusion non thermique (chute ultrarapide du signal X) qui est suivi par la recristallisation du film liquide (d'origine non thermique ou thermique) formé à la surface de l'échantillon (recouvrement du signal X).

Cependant, suite au dépôt d'énergie du laser, la température de l'échantillon augmente jusqu'à devenir supérieure à la température de fusion (une dizaine de picosecondes sont suffisantes pour que l'énergie déposée produise une telle augmentation de température, voir figure 3.23). Cette élévation de température peut avoir deux conséquences : elle peut provoquer une fusion thermique sous la couche de liquide d'origine ultrarapide (cf. figure 5.6) ; la thermalisation de la couche liquide produite par fusion ultrarapide peut aboutir à un liquide thermique [STBC⁺98]. Ces effets thermiques peuvent ainsi masquer la présence du "liquide ultrarapide".

- La formation d'un plasma haute température à la surface de l'échantillon (chute ultrarapide du signal X) est suivie par l'ablation du volume concerné par ce processus. Le recouvrement de l'intensité de la sonde X correspond à la diffraction du rayonnement X sur le fond du cratère produit durant le mécanisme d'ablation.

Afin de pouvoir trancher entre ces possibilités nous avons effectué des analyses de la surface des échantillons (interférométrie optique, profilométrie mécanique, analyse visuelle, mesure par microscopie optique ou électronique et diffraction d'électrons).

ii Analyse des cratères

Evolution de l'intensité de la sonde X intégrée et normalisée

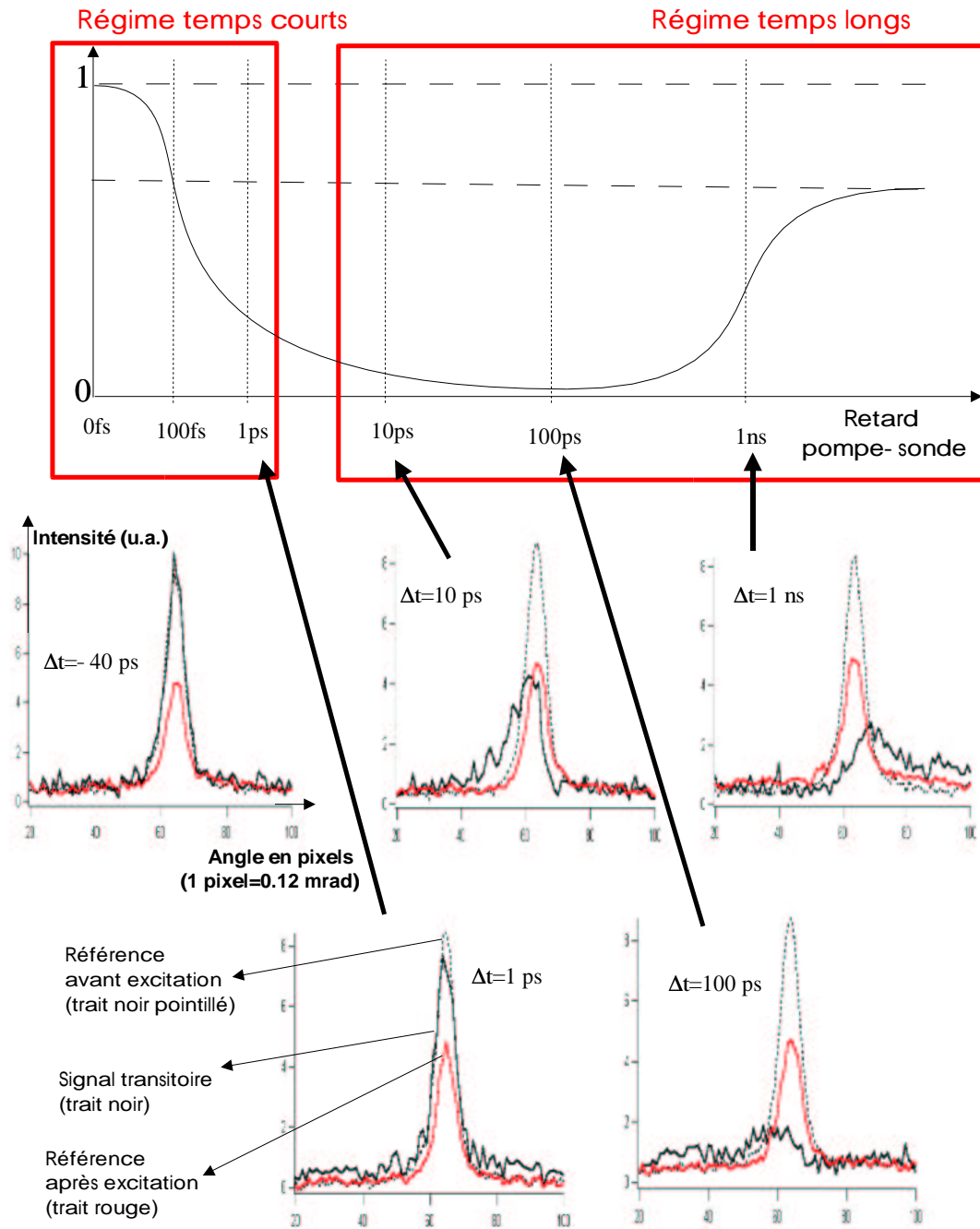


Figure 5.5 Evolution de l'intensité de la sonde X depuis l'excitation infrarouge jusqu'au recouvrement du signal initial (échantillon d'InSb (111) avec une fluence d'excitation de $70 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les rocking curves sont indiqués pour $\Delta t = -40$ ps, $\Delta t = 10$ ps, $\Delta t = 100$ ps, $\Delta t = 1 \text{ ns}$ (signal transitoire). Pour chaque retard on indique le rocking curve pour $\Delta t = -\infty$ (réf. avant excitation) et $\Delta t = +\infty$ (réf. après excitation). Le régime aux temps courts correspond aux retards suivants l'excitation laser inférieurs à quelques picosecondes. Le régime aux temps longs désigne les retards supérieurs à quelques picosecondes.

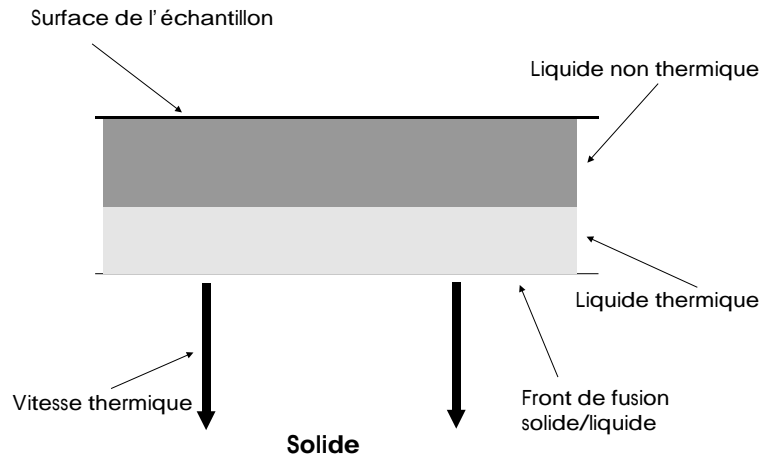


Figure 5.6 Processus de fusion provoqué par l'élévation de température de l'échantillon et situé sous la couche liquide formée par fusion non thermique.

Le relief de la zone d'interaction à la surface des échantillons est déterminé par **interférométrie** en lumière visible (mesures réalisées par la Société *Veeco*). Les résultats obtenus par ce moyen correspondent aux figures 5.7 (fluence absorbée 130 mJ.cm^{-2}), 5.8 (64 mJ.cm^{-2}) et 5.9 (32 mJ.cm^{-2}).

Les mesures par interférométrie en lumière visible montrent l'existence de différences de contraste qui peuvent avoir deux origines différentes : soit elles sont dues à la présence de relief à la surface de l'échantillon (des cratères qui correspondent aux zones endommagées par le faisceau laser d'excitation) ; ou bien elles s'expliquent par des différences de réflectivité du matériau dues à la présence d'InSb non cristallin (la réflectivité de l'InSb amorphe est supérieure à celle du matériau cristallin).

Pour nous assurer de la présence de cratères nous avons effectué des mesures avec des **profilomètres mécaniques** de haute précision (mesures avec 1 \AA de résolution également réalisées par la Société *Veeco*). Celles-ci montrent effectivement la présence de cratères qui correspondent aux images obtenues par interférométrie visible.

Fluence absorbée	Épaisseur de la zone non diffractante	Profondeur du cratère
32 mJ.cm^{-2}	470 \AA	40 \AA (pas de cratère net)
64 mJ.cm^{-2}	550 \AA	200 \AA
130 mJ.cm^{-2}	800 \AA	300 \AA

Table 5.1 Comparaison de la profondeur des cratères avec l'épaisseur de la zone non diffractante pour différentes fluences d'excitation.

Interférométrie en lumière visible Fluence laser absorbée 130 mJ/cm²

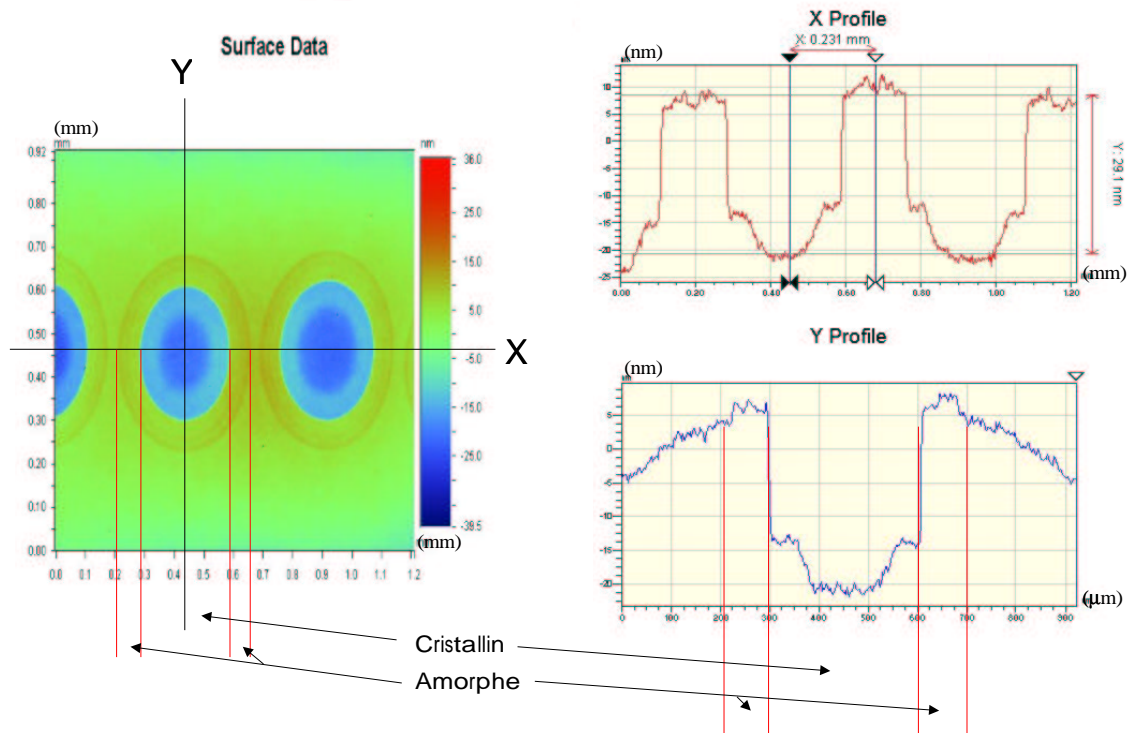


Figure 5.7 Mesures d'interférométrie en lumière visible sur un échantillon d'InSb (111) pour une excitation laser absorbée de 130 mJ.cm⁻². Nous avons également indiqué sur cette figure les deux zones observées lors des mesures de réflectivité optique et par microscopie électronique : cratère dans lequel le matériau est cristallin (ou quasi cristallin) ; anneau autour du cratère dans lequel le matériau est amorphe. On note que le diamètre de la tache focale laser est de 300 μm (FWHM).

Interférométrie en lumière visible
Fluence laser absorbée 64 mJ/cm²

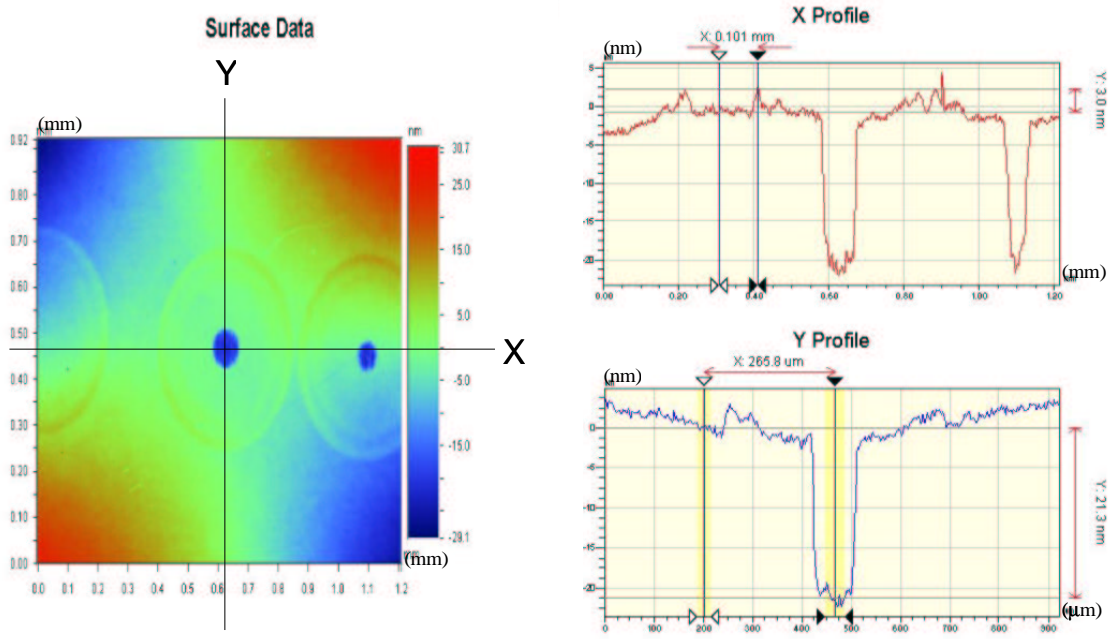


Figure 5.8 Mesures d'interférométrie en lumière visible sur un échantillon d'InSb (111) pour une excitation laser absorbée de 64 mJ.cm⁻².

Interférométrie en lumière visible
Fluence laser absorbée 32 mJ/cm²

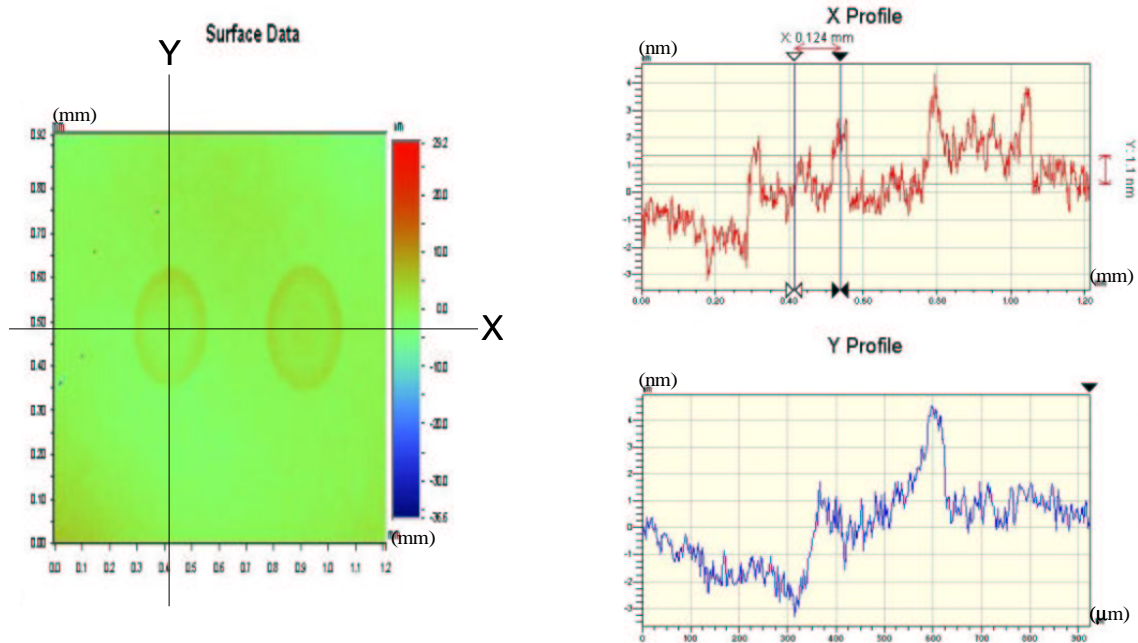


Figure 5.9 Mesures d'interférométrie en lumière visible sur un échantillon d'InSb (111) pour une excitation laser absorbée de 32 mJ.cm⁻².

La comparaison entre la profondeur des cratères et l'épaisseur de la zone non diffractante, observée par diffraction X femtoseconde en fonction de la fluence laser d'excitation, est présentée sur la table 5.1 (pour l'évolution de l'épaisseur de la zone non diffractante en fonction de la fluence d'excitation cf. section 5.3.3).

A partir de cette table nous pouvons remarquer que le seuil de dommage irréversible mono-tir de l'InSb est inférieur à une fluence laser absorbée de 32 mJ.cm^2 . Ce résultat est confirmé par l'évolution du taux de recouvrement du signal X aux temps infinis (cf. figure 5.27) qui indique une valeur pour le seuil de dommage mono-tir comprise entre 15 et 30 mJ.cm^2 .

Nous observons que la profondeur des cratères est largement inférieure à l'épaisseur de la zone non diffractante à fluence d'excitation laser égale. Ces résultats sont en contradiction avec l'hypothèse de la production d'un plasma haute température pour expliquer la chute ultrarapide du signal X diffracté. Dans ce dernier cas, en effet, la profondeur du cratère devrait être identique à l'épaisseur de la zone non diffractante.

L'existence d'un cratère résiduel permet cependant de faire deux observations : il peut se former un plasma localisé dans les premières couches atomiques de l'échantillon pour les fluences d'excitation les plus élevées ; ou bien il peut se produire une éjection de matière après la transition de phase solide/liquide ultrarapide (mécanisme de vaporisation et ablation [STBC⁺98]).

La différence entre la profondeur des cratères et l'épaisseur de la zone non diffractante indique la formation d'un film liquide, suivie par une recristallisation de ce dernier. Ce résultat ne permet cependant pas d'affirmer sans ambiguïté que le recouvrement du signal X aux temps infinis est la signature directe de la présence d'un liquide produit par fusion non thermique. En effet l'existence d'un liquide d'origine thermique reste possible. L'évolution de la température du solide en fonction du temps calculée dans la section 3.6.4 (cf. figure 3.23) et l'estimation du seuil de fusion thermique à la fin de cette section confirment cette hypothèse.

iii Nature du matériau dans le cratère

Nous allons vérifier qu'aux temps infinis et dans les cratères le matériau est bien cristallin. La nature de celui-ci (cristallin ou amorphe) est fonction de la température atteinte dans l'échantillon. Soit T_a la température supérieure, de l'ordre de 30%, à la température de fusion thermique T_f . Pour une température de l'échantillon comprise entre T_f et T_a le refroidissement du film liquide est rapide et une amorphisation a lieu ; pour une température comprise entre T_a et T_v , la température de vaporisation, le refroidissement est suffisamment lent pour assurer une recristallisation [LYKB81] [Liu82].

Les simulations sont en accord avec la présence de matériau cristallin dans les cratères car la température atteinte dans le cratère est supérieure à T_a (cf. figure 3.23). Nous pouvons estimer la vitesse de refroidissement du liquide à partir de

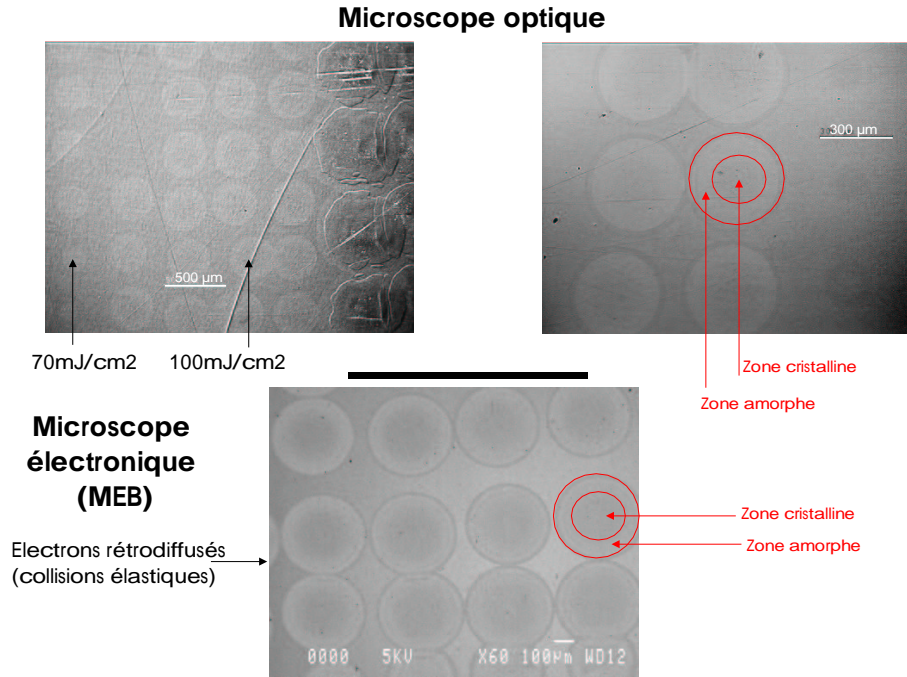


Figure 5.10 Images des zones excitées par l'impulsion laser réalisées par microscopie optique et par microscopie électronique (MEB). Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Mécanique de l'ENSTA.

l'évolution aux temps longs du signal X diffracté (cf. figure 5.25) : on trouve que celle-ci est de l'ordre de 5 m.s^{-1} ce qui est lent comparé à la vitesse du son dans l'InSb ; à partir de la température atteinte à la surface de l'échantillon (cf. figure 3.23) on trouve une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10^{11} K.s^{-1} ce qui est de deux ordres de grandeur plus faible que la vitesse nécessaire pour obtenir une amorphisation [LYKB81] [Lau83].

Nous avons également réalisé des mesures de réflectivité optique, de microscopie à balayage électronique (MEB) et de diffraction d'électrons afin de s'assurer de la nature cristalline du matériau dans les cratères.

Les deux photos situées dans la partie supérieure de la figure 5.10 montrent des images de la surface d'un échantillon d'InSb réalisées par **microscopie optique**. On distingue sur celles-ci les cratères réalisés par l'impulsion laser infrarouge : des disques correspondant à la tache focale du laser sur l'échantillon. On observe des différences de réflectivité : au centre du disque celle-ci est plus faible que dans sa périphérie. Ce résultat est en accord avec la présence de matériau cristallin dans les cratères, et amorphe dans la zone annulaire [LYKB81].

La photo située dans la partie inférieure de la figure 5.10 a été réalisée par **microscopie à balayage électronique**. L'image est obtenue avec les électrons rétrodiffusés (collisions élastiques). C'est une mesure sensible à la cristallographie et à la composition chimique des échantillons. L'image est similaire à celles obtenues par

microscopie optique et montre la présence de deux zones : dans le cratère et à l'extérieure de celui-ci, pour lesquelles la nature de l'échantillon est différente.

Enfin, des mesures de **diffraction d'électrons** confirment que la partie centrale du cratère présente une structure cristalline non parfaitement cristallisée à la surface. Cette constatation permet d'expliquer le recouvrement partiel de l'intensité de la sonde X sur les rocking curves observés aux temps infinis sur la figure 5.5.

Ces résultats indiquent qu'un liquide d'origine thermique s'est constitué puis recristallisé dans les cratères. Les effets thermiques masquent donc le liquide produit par la transition de phase ultrarapide dans les analyses post mortem.

Afin de confirmer cette dernière hypothèse, nous avons calculé la fluence d'excitation seuil F_f nécessaire pour produire une fusion thermique dans l'InSb. Cette fluence d'excitation doit être suffisante pour provoquer une élévation de température ΔT qui permette d'atteindre la température de fusion T_f , ce qui s'écrit à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta T = T_f - 300 = (1 - R) \frac{F_f}{C_i \xi} \quad (5.1)$$

où les températures sont données en Kelvin, R est le coefficient de réflexion, C_i est la chaleur spécifique de l'InSb et ξ est la profondeur de pénétration de l'InSb à froid. On trouve $F_f = 5 \text{ mJ.cm}^{-2}$ qui est une fluence d'excitation inférieure à celles utilisées lors des expériences. Nous pouvons remarquer que cette valeur est similaire au seuil de dommage irréversible cumulatif observé par spectroscopie X : en effet, à un taux de répétition de 10 Hz on observe une diminution de l'intensité du signal X diffracté pour une fluence d'excitation absorbée comprise entre 6 et 9 mJ.cm^{-2} .

Le scénario après l'excitation laser est donc le suivant : la formation d'un liquide produit par une transition de phase solide/liquide ultrarapide (chute ultrarapide du signal X diffracté) est suivie par la thermalisation de celui-ci, puis par l'ablation de la couche supérieure de l'échantillon qui atteint la température de vaporisation et correspond aux cratères résiduels. Néanmoins, ces derniers peuvent également être expliqués par la formation d'un plasma haute température à la surface de l'échantillon.

B Spectroscopie plasma

Ces études post mortem ont montré que l'impulsion laser ne produit pas un plasma sauf si celui-ci reste localisé à la surface de l'échantillon. Afin de nous assurer que l'excitation laser ne peut former un plasma haute température, on réalise des expériences de spectroscopie plasma pour déterminer le seuil de production d'un tel processus dans l'InSb.

Le seuil de plasma haute température de l'InSb est déduit selon la méthode de Pronko et al. [PDDS95]. Le principe est le suivant : la production d'un plasma haute température à la surface de l'échantillon provoque l'émission de lumière car-

Détermination du seuil de plasma haute température dans l'InSb

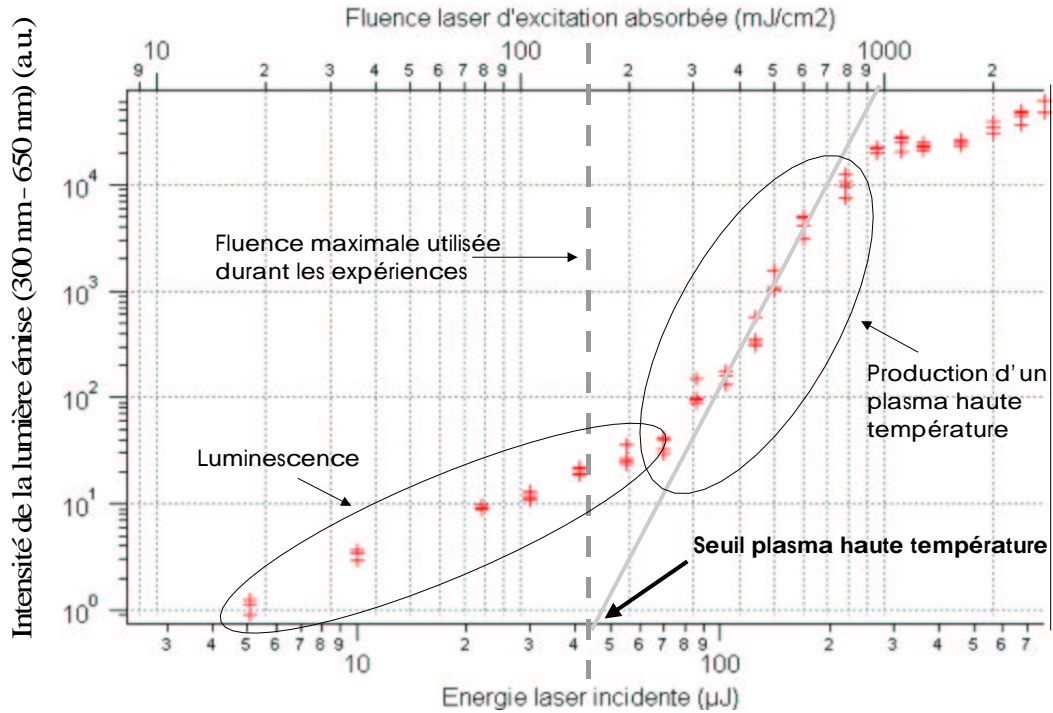


Figure 5.11 Intensité émise depuis l'échantillon en fonction de la fluence de l'excitation laser infrarouge.

actéristique de la température du plasma (recombinaisons radiatives) ; nous allons donc étudier l'évolution de l'intensité de la lumière émise par le plasma en fonction de la fluence d'excitation laser absorbée.

La courbe de la figure 5.11 représente l'intensité du signal émis par l'InSb en fonction de la fluence laser absorbée par l'échantillon (dans cette expérience l'angle d'incidence du faisceau infrarouge d'excitation est proche de l'incidence normale). Pour mesurer la lumière provenant de l'échantillon, on utilise un photomultiplicateur (PM) sensible dans la gamme 300 nm à 650 nm. Un filtre infrarouge est placé devant le PM pour supprimer tout signal résiduel qui pourrait être dû à la diffusion du faisceau d'excitation.

Le signal émis augmente linéairement jusqu'à une fluence d'excitation (absorbée) de $240 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Une augmentation sur trois ordres de grandeur est ensuite observée jusqu'à $900 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$: ce dernier comportement traduit la formation d'un plasma haute température à la surface du semiconducteur.

L'augmentation lente du signal correspond quant à elle à l'apparition d'un mécanisme de luminescence au niveau de l'échantillon qui pourrait être dû à la génération de signal de seconde harmonique dans l'InSb [SH96].

Le seuil de plasma haute température de l'InSb est de l'ordre de 160 mJ.cm^{-2} . Il est déterminé par l'intersection de la tangente, correspondant à l'augmentation rapide du signal, avec l'axe des abscisses.

Les expériences de diffraction X femtoseconde ont été réalisées pour des fluences inférieures ou égales à cette valeur. La contribution d'un processus dû à la formation d'un plasma haute température en volume, pour expliquer la chute ultrarapide du signal X est donc négligeable. On n'exclue cependant pas la formation d'un tel plasma sur les premières couches atomiques pour la fluence la plus élevée utilisée.

5.2.2d Transition solide/solide

Nous allons examiner si la chute de l'intensité de la sonde X peut être expliquée par l'existence d'une transition de phase solide/solide. En effet, la relation de Bragg peut ne plus être satisfaite par le rayonnement X incident sur la nouvelle structure cristalline. L'évolution pour des retards sub-picoseconde de l'intensité de la sonde X peut alors être similaire à celle observée avec un mécanisme de fusion non thermique.

Une telle transition de phase vers un solide est possible dans l'InSb. En effet, la présence d'un solide métastable possédant une structure cristalline de type wurzite a été mise en évidence à la température de l'azote liquide [GKKR88].

L'existence de cette transition de phase doit être en accord avec les résultats des études de spectroscopie optique d'un semiconducteur soumis à une excitation laser infrarouge femtoseconde (présentées dans la section 3.2). Une structure cristalline de type wurzite est centrosymétrique, et possède une réflectivité plus élevée que la structure zenc-blende initiale (non centrosymétrique) [SH96]. Les résultats de spectroscopie optique ne contredisent donc pas l'hypothèse d'une transition de phase solide/solide (cf. figure 3.4).

Les études aux temps infinis (spectroscopie X et analyse post mortem) sont également insuffisantes pour éliminer cette possibilité, car les processus aux temps longs (élévation de température puis vaporisation) détruisent la structure qui résulte des temps courts.

Les modèles théoriques de la réponse d'un semiconducteur à l'excitation infrarouge, présentées dans la partie 3.4, ne sont par contre pas en accord avec la formation d'un tel solide métastable. En effet les déplacements atomiques qui résultent de l'excitation électronique (trouvés par le calcul dans les différentes simulations théoriques) sont tellement importants que tout solide voit son réseau cristallin déstabilisé, puis détruit.

Stampfli et al. mentionnent qu'une transition vers une structure cristalline transitoire de type wurzite peut avoir lieu immédiatement après l'excitation laser. Elle est ensuite détruite par les mouvements des atomes durant le mécanisme de fusion non thermique [SB94]. L'analyse de cet état transitoire n'a pas été effectuée dans cette

thèse. La mesure simultanée de plusieurs pics de Bragg pourrait permettre une telle étude.

5.2.2e Conclusion

L'ensemble de ces analyses nous ont montré que les résultats observés par diffraction X femtoseconde sont en accord avec la présence d'un mécanisme de fusion non thermique. La chute ultrarapide du signal X diffracté ne peut être due ni à une fusion thermique, ni à la formation d'un plasma haute température. La possibilité d'un processus de transition solide/solide ne peut être écarté de manière définitive, mais il est cependant peu probable.

5.3 CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DE LA TRANSITION DE PHASE SOLIDE/LIQUIDE EN FONCTION DE LA FLUENCE D'EXCITATION

L'objet de cette partie est de caractériser plus précisément le mécanisme de fusion non thermique en fonction de la fluence d'excitation et de la profondeur sondée par le rayonnement X : détermination de l'épaisseur de la couche liquide, de la durée et du seuil de déclenchement du processus.

Nous allons tout d'abord effectuer cette étude à l'aide d'échantillons symétriques et asymétriques d'InSb. Enfin nous montrerons qu'il est également possible de caractériser la fusion non thermique à l'aide de couches minces de Tellure de Cadmium (CdTe).

5.3.1 Maîtrise de la profondeur sondée au moyen d'échantillons d'InSb asymétrique

Nous avons décrit dans la section 4.3.2b comment contrôler la profondeur de pénétration de la sonde X pour l'ajuster à l'épaisseur excitée par l'impulsion laser infrarouge (en modifiant l'angle d'incidence du faisceau X et la position des plans atomiques (111) par rapport à la surface de l'échantillon).

Cette technique présente les intérêts suivants :

- Le premier intérêt est d'améliorer le rapport signal sur bruit, puisque l'on peut faire coïncider l'épaisseur de la zone excitée par le laser avec celle sondée par le rayonnement X. Dans le cas optimal, l'information de la sonde X provient exclusivement de la zone excitée. Le taux de chute de l'intensité de la sonde X est également plus important, et il est plus aisé de caractériser le mécanisme.
- Le second intérêt de cette technique est de permettre l'étude du mécanisme de fusion non thermique pour des fluences faibles (inférieures à 20 mJ.cm^{-2}) ; ce

sont des fluences d'excitation proche du seuil de déclenchement de la transition de phase ultrarapide pour lesquelles l'épaisseur de la zone excitée est faible ainsi que l'amplitude de la chute du signal X diffracté.

- Le troisième intérêt de cette méthode est de permettre de ne sonder que les premières couches atomiques situées à la surface de l'échantillon. En effet, dans un échantillon fortement asymétrique le rayonnement X reste confiné près de la surface. Un volume soumis à une densité d'énergie d'excitation plus élevée est alors sondé, car l'énergie du champ électromagnétique est décroissante depuis la surface.

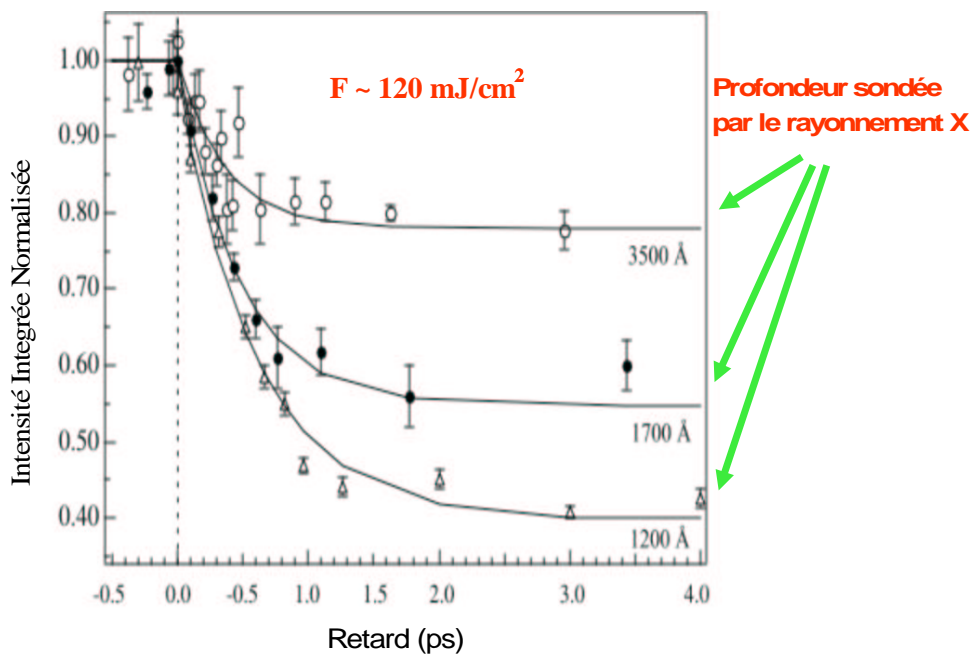


Figure 5.12 Evolution de la chute de l'intensité de la sonde X en fonction du retard pompe-sonde pour plusieurs profondeurs d'absorption du rayonnement X. On détecte le premier ordre de la réflexion de Bragg correspondant aux plans (111). La fluence laser absorbée est proche de $120 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les différentes courbes et la durée de la chute est de l'ordre de 400 fs.

Il est potentiellement possible avec cette technique d'étudier les points suivants : observer l'évolution du mécanisme de fusion non thermique en fonction de la profondeur en faisant varier l'épaisseur sondée par le rayonnement X ; déterminer si la transition de phase solide/liquide s'effectue de manière homogène sur toute l'épaisseur excitée, ou si un front liquide se propage depuis la surface.

La figure 5.12 illustre l'effet de la variation de la profondeur de pénétration du rayonnement X sur l'évolution de l'intensité de la sonde X, en fonction du retard suivant l'excitation infrarouge.

Pour les trois courbes, la fluence absorbée est proche : de l'ordre de 120 mJ.cm^{-2} et la durée du mécanisme est de l'ordre de 400 fs. Le taux de chute augmente lorsque l'épaisseur sondée par le rayonnement X diminue : il est égal à 20%, 40% et 60% pour des profondeurs de pénétration de la sonde X respectivement de 3500 Å (échantillon d'InSb (111)), 1700 Å (échantillon d'InSb (100)) et 1200 Å (échantillon d'InSb (100) présentant un angle d'asymétrie de -6°). Une épaisseur de la couche liquide identique de $800 \pm 100 \text{ Å}$ est mesurée ce qui confirme la validité de la technique. Cette dernière est utilisée pour l'ensemble des expériences portant sur l'InSb.

5.3.2 Caractérisation de la durée de la transition de phase dans l'InSb

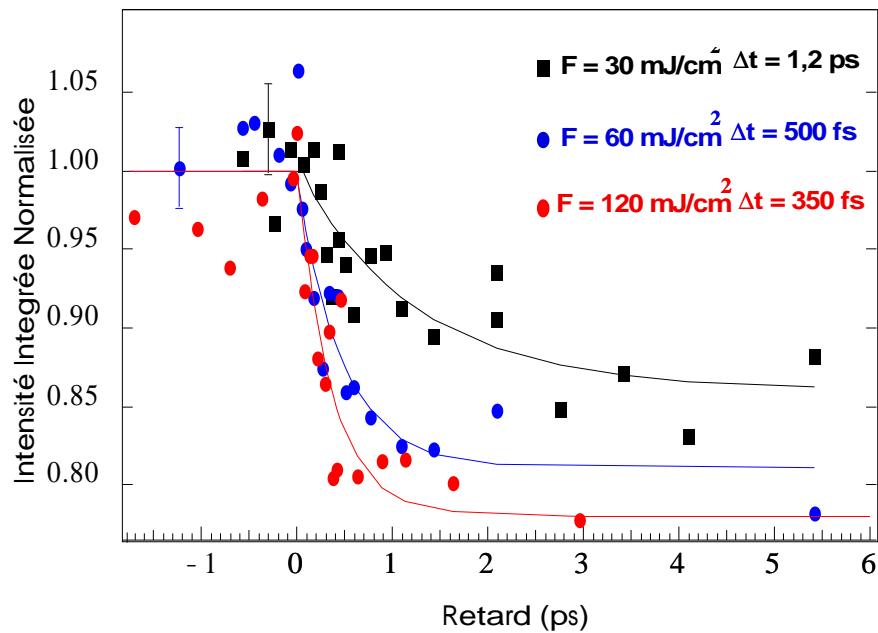


Figure 5.13 Evolution de l'intensité de la sonde X en fonction du retard entre l'excitation laser et la sonde X pour différentes fluences d'excitation. L'échantillon est de l'InSb (111) (géométrie symétrique).

La figure 5.13 montre l'évolution de l'intensité de la sonde X en fonction du retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X pour plusieurs fluences d'excitation. L'expérience est réalisée sur des échantillons d'InSb (111) en géométrie symétrique.

On observe une chute ultrarapide de l'intensité de la sonde X. Pour 120, 60 et 30 mJ.cm^{-2} la durée du mécanisme ultrarapide (déterminée par un ajustement numérique par une fonction exponentielle décroissante) est respectivement de 350, 500 et

1200 fs. Une diminution de la fluence de l'excitation laser provoque un allongement de la durée du mécanisme de fusion non thermique.

La figure 5.14 présente une compilation de l'ensemble des expériences qui ont été réalisées sur l'InSb. La courbe présente l'évolution de la durée du processus de fusion non thermique en fonction de la fluence d'excitation et de la profondeur de pénétration de la sonde X (échantillons d'InSb (111), (100), et (100) avec des angles d'asymétrie de -6° et -13°).

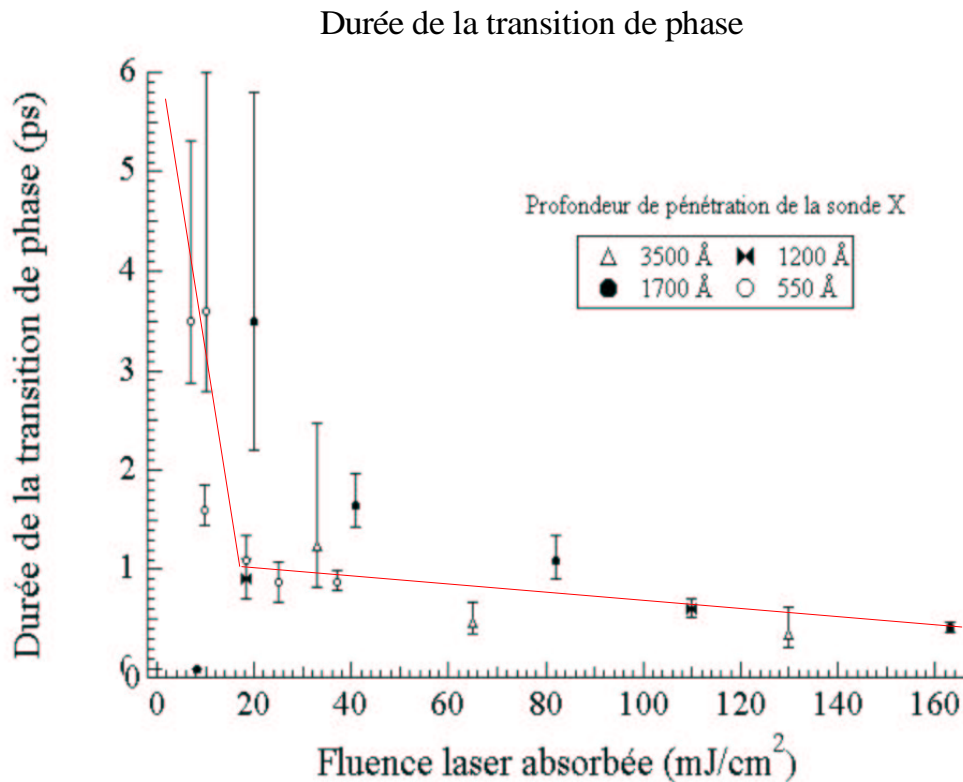


Figure 5.14 Synthèse de l'ensemble des expériences réalisées avec des échantillons d'InSb. Détermination de la durée du mécanisme de fusion non thermique en fonction de la fluence d'excitation et de la profondeur de pénétration de la sonde X. On observe clairement deux régimes sur cette figure : thermique et non thermique (les deux droites sont des guides visuels).

Pour la fluence d'excitation maximale que nous avons utilisée la durée du mécanisme de fusion non thermique est de 350 fs. La durée du processus augmente d'une manière progressive à plus d'une picoseconde et demie pour une intensité proche de $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, le seuil de la transition de phase.

Afin d'expliquer ce comportement, on suppose que la vitesse à laquelle se produit le mécanisme de fusion non thermique dépend de la fluence d'excitation. On a vu

dans la partie 3.4 que la vitesse à laquelle se déplacent les atomes est une fonction croissante de la fluence. La durée du mécanisme de fusion non thermique peut ainsi être conditionnée par la vitesse de déplacement des atomes, et donc de la fluence laser incidente (voir la discussion de la section 5.4.2). Le fait que nous observons une saturation de la durée du processus suggère les interprétations suivantes :

- Il existe une vitesse de déplacement maximale des atomes suite à la déstabilisation du réseau cristallin.
- La destruction du réseau cristallin se produit avant que les atomes puissent atteindre la vitesse maximale.
- Il se produit une saturation de la déstabilisation du réseau, qui pourrait être due à une saturation de la valeur de la densité électronique.

Pour une fluence d'excitation laser inférieure à 20 mJ.cm^{-2} les barres d'erreurs relatives deviennent importantes : jusqu'à 50%, et il devient délicat en dessous de cette fluence de distinguer la partie rapide et lente comme cela peut s'observer sur la figure 5.14.

Pour déterminer le seuil de déclenchement du mécanisme de fusion non thermique, nous allons étudier les courbes obtenues par diffraction X femtoseconde pour la profondeur sondée minimale de 540 \AA ; celles-ci sont représentées sur la figure 5.15. Cette épaisseur de pénétration est obtenue avec un échantillon d'InSb (100) présentant un angle d'asymétrie de -13° .

Dans ce cas, l'épaisseur excitée par le faisceau infrarouge (1000 \AA) est supérieure à 540 \AA ce qui permet d'obtenir un rapport signal sur bruit optimal pour ces faibles fluences d'excitation. On remarque alors qu'il se produit une chute de 80% du signal X diffracté pour une fluence d'excitation laser de 24 mJ.cm^{-2} , alors que dans la géométrie symétrique le taux de chute est de seulement 10% pour une fluence d'excitation plus élevée et égale à 30 mJ.cm^{-2} (cf. figure 5.13).

Le mécanisme de fusion non thermique est étudié dans cette géométrie pour des fluences d'excitation comprises entre 3 mJ.cm^{-2} et 24 mJ.cm^{-2} .

On peut observer sur la figure 5.15 qu'un processus rapide et un processus lent peuvent clairement être identifiés pour les deux fluences les plus élevées : 24 et 9 mJ.cm^{-2} ; la durée du mécanisme de fusion non thermique est respectivement de 870 fs et $1,1 \text{ ps}$. Pour une fluence de 6 mJ.cm^{-2} , il devient difficile d'affirmer s'il y a ou non un processus rapide, car le rapport signal sur bruit est proche de la valeur du taux de chute du signal X, et la rupture de pente est délicate à déterminer par l'ajustement numérique d'une fonction exponentielle décroissante.

L'analyse de ces courbes permet de conclure que le seuil de déclenchement du processus de fusion non thermique est de $6 \pm 3 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

Pour améliorer la qualité des courbes d'évolution de l'intensité de la sonde X en fonction du retard pour des fluences d'excitation inférieure à 9 mJ.cm^{-2} , l'utilisation

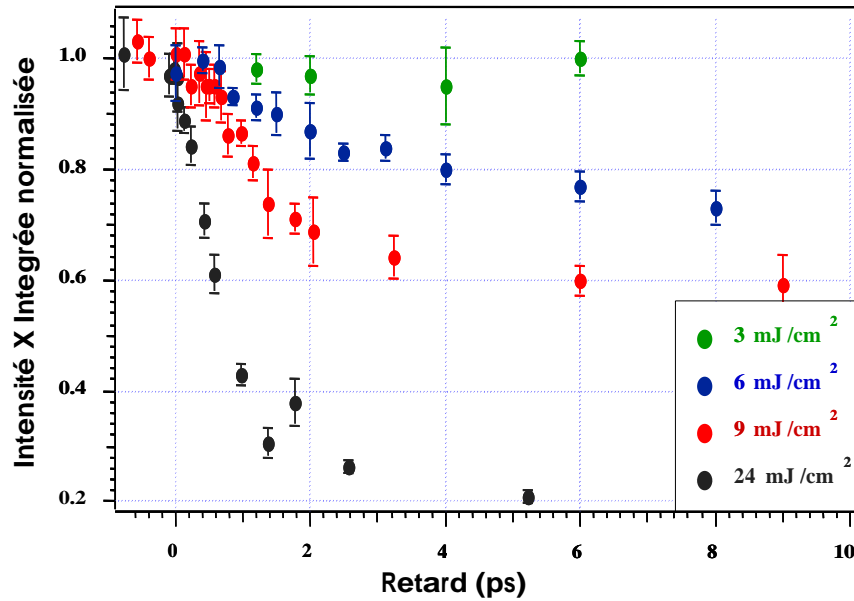


Figure 5.15 Evolution de l'intensité de la sonde X en fonction du retard entre l'excitation laser et la sonde X pour différentes fluences d'excitation. L'échantillon est de l'InSb (100) avec un angle d'asymétrie de -13° .

des échantillons asymétriques en incidence rasante n'est plus adaptée ; en effet, pour un angle d'incidence du rayonnement X sur l'échantillon inférieur à celui utilisé sur la figure 5.15 l'angle devient trop faible. Les taches focales X et laser projetées sur l'échantillon deviennent beaucoup trop grandes par rapport à la taille de l'échantillon et à l'énergie laser disponible.

5.3.3 Caractérisation de l'épaisseur de la couche liquide dans l'InSb

L'épaisseur de la couche liquide d est déterminée, dans le cas simple d'une couche liquide non diffractante située à la surface de l'échantillon, à partir de l'intensité X intégrée diffractée : $I_d = I_{do} \exp\left(-\frac{d}{l}\right)$, où I_{do} est l'intensité diffractée sans excitation laser, et l est la profondeur totale sondée par les photons X.

Pour l'expérience présentée sur la figure 5.13, l'amplitude de la chute (20%) correspond à une épaisseur de la couche liquide de 700 Å. Cette couche liquide diminue pour une fluence d'excitation décroissante. A 60 mJ.cm⁻² on obtient une épaisseur de 600 Å et à 30 mJ.cm⁻² une épaisseur de 400 Å.

La figure 5.16 présente une compilation des résultats que nous avons obtenus lors de l'ensemble des expériences. La courbe présente l'évolution de l'épaisseur d de la

couche liquide en fonction de la fluence d'excitation laser absorbée, et de la profondeur de pénétration de la sonde X pour les échantillons d'InSb.

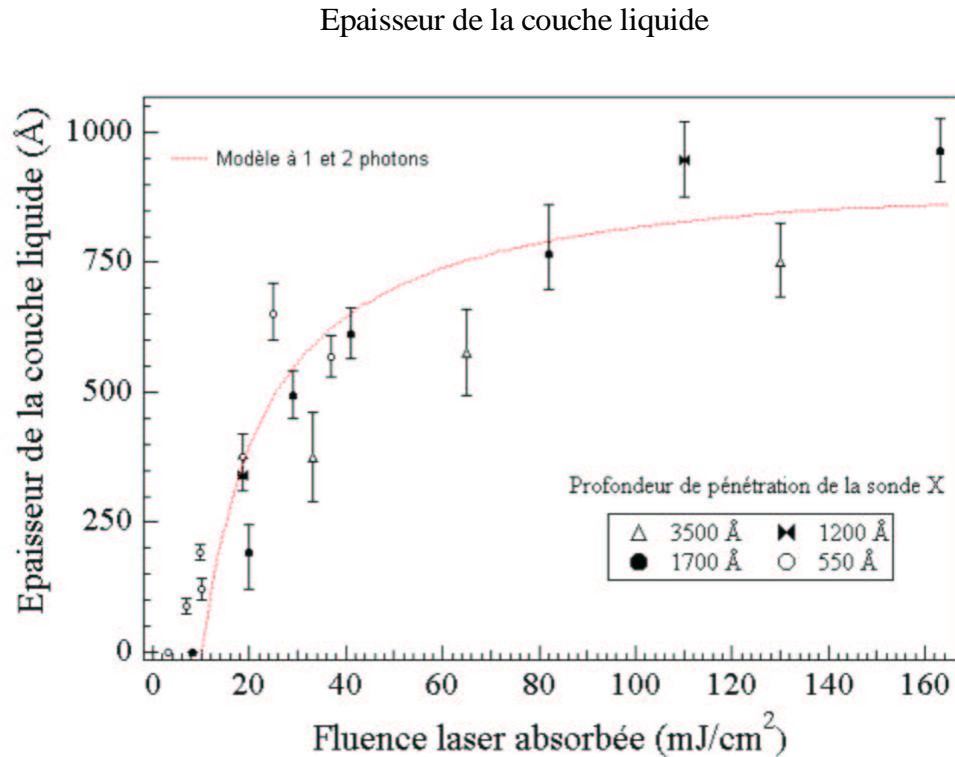


Figure 5.16 Synthèse de l'ensemble des expériences réalisées avec les échantillons d'InSb (échantillons d'InSb (111), (100), et (100) avec des angles d'asymétrie de -6° et -13°). Calcul de l'épaisseur de la couche liquide en fonction de la fluence d'excitation absorbée et de la profondeur de pénétration de la sonde X.

Pour la fluence d'excitation maximale que nous avons utilisée l'épaisseur de la couche liquide est de l'ordre de 1000 Å. Cette épaisseur diminue progressivement pour une fluence d'excitation décroissante jusqu'à devenir nulle pour une fluence d'excitation laser proche de $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Pour des fluences d'excitation inférieures à $9 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ il devient difficile de déterminer l'épaisseur de la couche liquide, car il est délicat de faire la distinction entre le processus rapide et lent comme on peut le vérifier sur la figure 5.15.

Nous avons effectué un ajustement numérique des résultats présentés dans la figure 5.16 à l'aide d'un modèle simple (sur cette figure la courbe en traits continus correspond à l'ajustement numérique). Celui-ci nous permet de déterminer la fluence d'excitation laser F_s correspondant au seuil de déclenchement du mécanisme de fusion non thermique.

Les processus d'absorption de l'énergie laser à un et à deux photons (avec respectivement les coefficients α et β) sont pris en compte au moyen de l'équation suivante :

$$\frac{dF}{dz} = -\alpha F - \frac{\beta F^2}{\tau_{laser}} \quad (5.2)$$

où τ_{laser} est la durée de l'impulsion laser (120 fs).

Nous faisons ensuite l'hypothèse suivante : la transition de phase ultrarapide se produit jusqu'à la profondeur z si la valeur de la fluence d'excitation y est supérieure au seuil F_s .

Si la fluence d'excitation laser à la surface de l'échantillon est F_{inc} , alors l'épaisseur de la couche liquide s'écrit à l'aide de la relation suivante :

$$d = \frac{1}{\alpha} \ln \left(1 + \frac{\alpha}{\beta F_s} \right) \frac{F_{inc}}{F_{inc} + \frac{\alpha}{\beta}} \quad (5.3)$$

On ajuste numériquement les deux paramètres β et I_s pour satisfaire cette relation. On trouve que la valeur de la fluence laser seuil de déclenchement du processus de fusion non thermique est $F_s = 9,5 \pm 1,3 \text{ mJ.cm}^{-2}$. Cette valeur est similaire à celle du seuil de déclenchement du mécanisme de fusion non thermique déterminé expérimentalement par spectroscopie X à la section 5.3.2. pour l'InSb.

Ce modèle permet également de déterminer la valeur du coefficient d'absorption à deux photons $\beta = 780 \pm 190 \text{ cm.GW}^{-1}$. La valeur du coefficient β est du même ordre de grandeur que celle estimée dans la section 3.5.1a (130 cm.GW^{-1}). Dans ce calcul on ne tient pas compte de la réponse des porteurs libres qui est prépondérante lors de l'excitation laser, en conséquence le coefficient d'absorption à deux photons est probablement surestimé afin d'augmenter l'absorption totale.

Ce modèle simple permet également de calculer la densité d'électrons excités seuil N_s correspondant à la fluence d'excitation seuil F_s . On prend en compte la génération des paires électron-trou par les mécanismes d'absorption à un et deux photons, ce qui s'écrit de la manière suivante :

$$N_s = F_s \frac{\left(\alpha + \frac{\beta F_s}{\tau} \right)}{h\nu} \quad (5.4)$$

où $h\nu$ est l'énergie d'un photon soit 1,55 eV.

Avec une fluence de 10 mJ.cm^{-2} , on trouve une densité électronique seuil $N_s = 7.10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est proche du seuil d'excitation électronique théorique de $2.10^{22} \text{ cm}^{-3}$ qui a été calculé par Allen et al. avec les modélisations numériques effectuées pour l'InSb (cf. partie 3.4).

On observe sur la figure 5.16 que les résultats expérimentaux sont bien représentés par ce modèle. Lorsque l'énergie laser est déposée à la surface du semiconducteur, le

processus de transition de phase ultrarapide se produit jusqu'à la profondeur où la densité électronique N_s est atteinte. De plus, ce processus semble se produire d'une manière homogène (voir la discussion de la section 5.4.2).

5.3.4 Caractérisation de la fusion non thermique sur des couches minces de tellure de cadmium

Nous allons maintenant présenter dans cette partie les résultats obtenus sur des films minces de tellure de cadmium (CdTe).

Le CdTe est un semiconducteur II-VI dont les propriétés cristallographiques sont proches de celles de l'InSb. Il possède une structure de type zinc-blende, et l'angle de diffraction sur les plans atomiques (111) est quasiment identique à celui de l'InSb. Les caractéristiques du CdTe sont précisées dans l'annexe II.

Les échantillons sont des films minces de CdTe (111) déposés sur un substrat d'AsGa (le dépôt a été réalisé par Serge Tatarenko du Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble). Pour le rayonnement X $K\alpha$ du silicium, il n'y a pas de réflexion de Bragg accessible dans l'AsGa et le signal X est seulement diffracté par la couche mince de CdTe.

Nous disposons de deux échantillons d'épaisseurs différentes, 250 Å et 1000 Å. La profondeur de pénétration de la sonde X dans le CdTe est de 500 nm, alors que celle du faisceau d'excitation infrarouge est de 175 nm. Le film mince de 250 Å nous permet d'étudier le processus de fusion non thermique plus proche de la surface que dans le cas de l'InSb (540 Å).

Les figures 5.17 et 5.18 montrent l'évolution de l'intensité de la sonde X en fonction du retard suivant l'excitation laser. La fluence incidente utilisée est comprise entre 70 et 680 mJ.cm⁻².

On observe une évolution de l'intensité de la sonde X similaire à celle obtenue avec les échantillons d'InSb. Une chute ultrarapide se produit en moins d'une picoseconde, indiquant la présence du processus de fusion non thermique.

D'une manière similaire à ce qui a été fait avec les échantillons d'InSb, on peut déterminer à partir de ces courbes l'épaisseur de la couche liquide et la durée du mécanisme de fusion non thermique. L'ensemble des résultats est résumé sur la table 5.2. Cette analyse n'est pas effectuée pour les courbes présentant une fluence d'excitation inférieure à 200 mJ.cm⁻², car le nombre de point est insuffisant pour réaliser un ajustement numérique (190 mJ.cm⁻²), ou bien on n'observe pas de mécanisme de fusion non thermique.

Le seuil de déclenchement du mécanisme de fusion non thermique est beaucoup plus élevé que dans l'InSb : il est de l'ordre de 165 ± 25 mJ.cm⁻². Le temps caractéristique du mécanisme est de l'ordre de 355 fs pour les fluences les plus élevées que nous avons utilisées. Lorsque l'on diminue la fluence d'excitation, d'une manière similaire aux

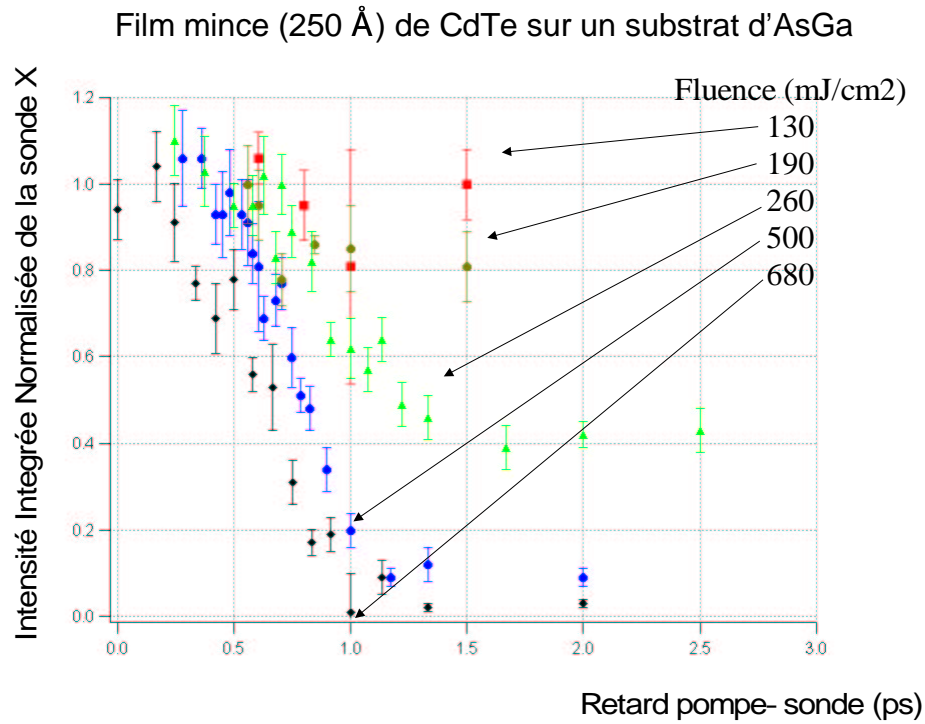


Figure 5.17 Evolution de l'intensité intégrée normalisée de la sonde X en fonction du retard entre l'excitation laser et la sonde X avec un film mince de CdTe de 250 Å.

Fluence incidente	Epaisseur de la couche liquide	Durée du mécanisme
Echantillon 1000 Å		
R=0,3		
200 mJ.cm ⁻²	230±30 Å	1400±310 fs
300 mJ.cm ⁻²	450±70 Å	625±125 fs
400 mJ.cm ⁻²	670±20 Å	520±60 fs
Echantillon 250 Å		
R=0,35		
260 mJ.cm ⁻²	157±30 Å	1450±370 fs
500 mJ.cm ⁻²	248±5 Å	355±55 fs
680 mJ.cm ⁻²	250±3 Å	375±25 fs

Table 5.2 Résultats des expériences de diffraction X femtoseconde avec des couches minces de CdTe. Evolution de la durée de la transition de phase solide/liquide ultrarapide en fonction de la fluence d'excitation laser. Evolution de l'épaisseur de la couche liquide en fonction de la fluence d'excitation laser.

observations sur les échantillons d'InSb, la durée du mécanisme s'allonge alors que l'épaisseur de la couche liquide diminue.

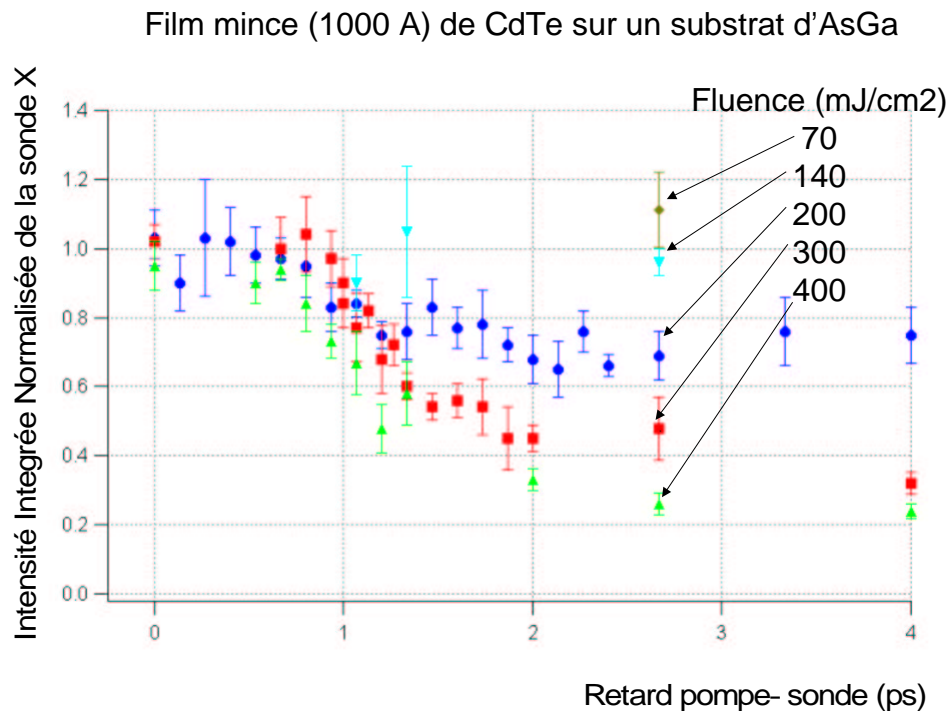


Figure 5.18 Evolution de l'intensité intégrée normalisée de la sonde X en fonction du retard entre l'excitation laser et la sonde X avec un film mince de CdTe de 1000 Å.

L'intérêt de cette technique est de pouvoir sonder des couches atomiques les plus fortement excitées (les premières couches atomiques). On observe une chute du signal X diffracté de 100% pour la fluence d'excitation maximale dans le cas de l'échantillon de 250 Å (cf. figure 5.17). On constate également que le temps caractéristique de chute du signal X diffracté reste similaire : de l'ordre de 365 fs, ce qui est équivalent aux expériences effectuées sur l'InSb.

On remarque sur les courbes de la figure 5.17 que la position du début de la chute du signal X semble se translater vers des retards pompe-sonde croissants lorsque la fluence d'excitation est augmentée. Le faible rapport signal sur bruit de ces courbes ne permet pas d'affirmer si cette translation a une origine physique ou non.

La durée minimale du mécanisme de fusion non thermique observé sur les films minces de CdTe est équivalente à celle obtenue sur les échantillons d'InSb. Cette méthode n'a pas permis de trouver des temps caractéristiques de chute plus courts, bien que l'on sonde un volume de l'échantillon proche de la surface dans lequel l'excitation laser est la plus importante. Ce résultat semble indiquer que la transition de phase ultrarapide a lieu d'une manière homogène (cf. la discussion de la section 5.4.2).

5.4 COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX AVEC LES SIMULATIONS

L'objectif de cette partie est de comparer nos résultats expérimentaux avec ceux que l'on peut obtenir avec les simulations numériques. Les modélisations présentées dans la section 3.5.2 nous permettent d'estimer le seuil de déclenchement du processus de fusion non thermique, l'épaisseur de la couche liquide, et également de simuler l'évolution temporelle du signal X diffracté.

Ces simulations sont basées sur les mécanismes d'absorption qui ont lieu durant la phase d'excitation, ainsi que sur le modèle de Drude (simulation de la réponse des porteurs libres) pour lequel la valeur de la masse optique et de la constante de relaxation de Drude doivent être déterminées. Pour évaluer ces deux paramètres nous avons effectué les expériences de spectroscopie infrarouge ultrarapide suivantes :

- Expérience de type pompe-sonde (excitation laser et sonde infrarouge). Nous avons étudié la réflectivité de la sonde infrarouge en fonction de la fluence du faisceau pompe infrarouge pour plusieurs retards entre l'excitation laser et la sonde infrarouge.
- Expérience avec un unique faisceau d'excitation laser infrarouge. Nous avons mesuré la réflectivité de cette excitation laser en fonction de sa fluence.

Le travail effectué pour déterminer les paramètres de la modélisation est présenté en détail dans l'annexe III. Il faut bien souligner que le régime d'excitation électronique (de l'ordre de 10^{22} porteurs par cm^{-3}) dans lequel nous travaillons est mal connu. Notre démarche consiste à appliquer le modèle de Drude dans notre régime d'interaction, car nous avons voulu nous restreindre à un modèle simple.

5.4.1 Seuil de déclenchement du mécanisme de fusion non thermique

La densité électronique N_s théorique, correspondant au seuil de déclenchement du processus de transition de phase solide/liquide ultrarapide, est déterminée à l'aide des résultats de l'annexe III (masse optique et constante de relaxation de Drude). Nous utiliserons les deux méthodes suivantes :

- La première méthode consiste à utiliser les courbes théoriques donnant l'évolution de la densité électronique en fonction de la profondeur dans l'échantillon (cf. figure 3.18). Si l'on suppose que le processus de fusion non thermique se produit sur toute l'épaisseur pour laquelle la densité électronique est supérieure à la densité seuil alors les valeurs des épaisseurs des couches liquides obtenues expérimentalement (cf. figure 5.16) permettent de déduire la densité seuil.

- La seconde méthode est d'utiliser la fluence d'excitation seuil F_s , déterminée expérimentalement, pour trouver N_s à partir de la courbe expérimentale donnant la densité électronique en fonction de la fluence d'excitation.

5.4.1a Détermination de N_s à partir de l'épaisseur (expérimentale) du film liquide

La table 5.3 donne la valeur de la densité électronique seuil N_s déterminée à partir des figures 3.18 et 5.16.

Fluence laser (mJ.cm^{-2})	Seuil de déclenchement (cm^{-3})
120	$8,5.10^{21}$
60	$8,2.10^{21}$
12	$8,6.10^{21}$
6	pas de fusion non thermique

Table 5.3 Détermination de la densité électronique seuil pour le processus de fusion non thermique

On constate que les seuils de la transition de phase solide/liquide ultrarapide que nous déterminons par cette méthode sont très proches pour l'ensemble des fluences d'excitation. On obtient : $N_s \simeq 8,4 \pm 0,2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

5.4.1b Détermination de N_s à partir de la fluence d'excitation seuil expérimentale F_s

La figure 5.19 présente (pour le retard $\Delta t = 150 \text{ fs}$) l'évolution expérimentale de la densité électronique en fonction de la fluence d'excitation. Les barres d'erreur sont importantes, notamment pour les fluences inférieures à 5 mJ.cm^{-2} où elles peuvent atteindre jusqu'à 50% en valeur relative.

Cette courbe est obtenue en multipliant par la masse optique et la fluence d'excitation la courbe de la figure III.3. On utilise la valeur de la masse optique qui a été déterminée dans l'annexe III : $m_{opt} = 0,5$.

On observe sur la courbe une augmentation importante de la densité électronique suivie par une saturation probablement due à la diminution du nombre d'états disponibles.

A partir de la figure 5.19, pour une fluence d'excitation seuil $F_s = 6 \text{ mJ.cm}^{-2}$, on trouve $N_s = 2,2.10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Les valeurs de N_s déterminées par les différentes méthodes sont proches de celles obtenues à partir du modèle simple de la section 5.3.3 et des simulations théoriques effectuées par Allen et al. dans l'InSb (cf. partie 3.4).

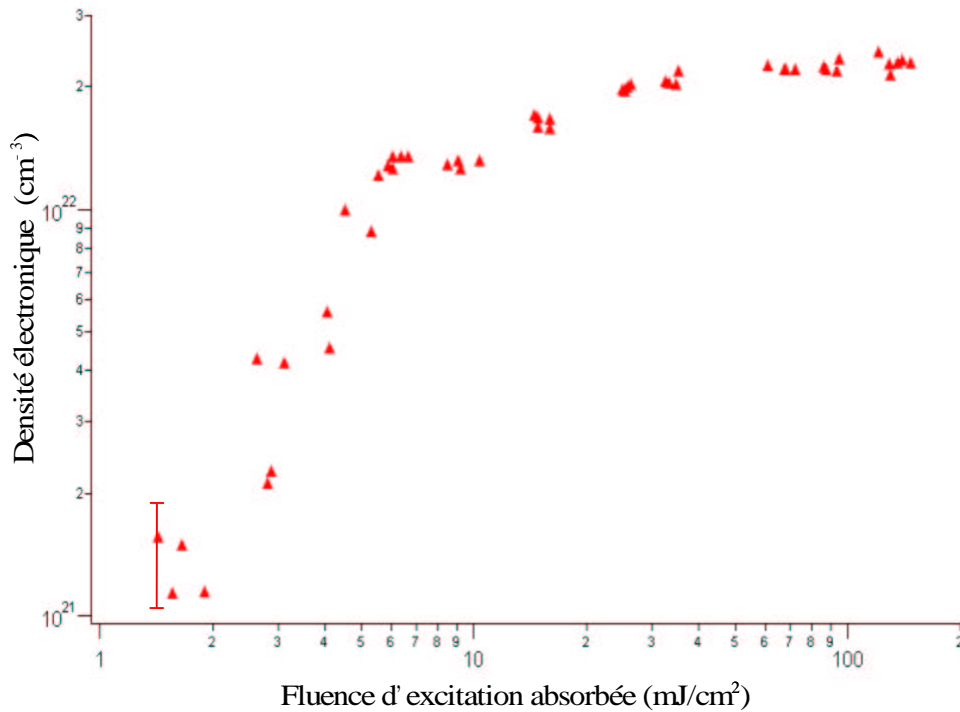


Figure 5.19 Evolution expérimentale de la densité électronique en fonction de la fluence d'excitation laser (calculée avec une masse optique de 0,5 et pour un retard pompe-sonde de 150 fs).

5.4.2 Durée de la transition de phase

L'objectif de cette partie est d'analyser quels sont les mécanismes qui contrôlent la durée de la chute du signal X diffracté en fonction de la fluence d'excitation.

Nous allons tout d'abord discuter quelle est la nature du mécanisme : la transition de phase ultrarapide est-elle homogène ou bien hétérogène (présence d'un front de fusion) ?

Nous pouvons étudier ce problème à partir des résultats expérimentaux suivants :

- Les résultats des expériences de diffraction X femtoseconde montrent que la durée du processus de fusion non thermique diminue pour une fluence d'excitation croissante (section 5.3.2), alors que l'épaisseur de la couche liquide augmente pour une fluence d'excitation croissante (section 5.3.3). Nous montrerons que ce résultat est en accord avec l'hypothèse d'une fusion homogène dans la suite de cette partie. Néanmoins il faut souligner que celui-ci est également compatible avec la présence d'un front de fusion si sa vitesse est une fonction croissante de la fluence d'excitation.

- Le modèle simple utilisé dans la section 5.3.3 a permis de simuler correctement l'évolution de l'épaisseur de la couche liquide en fonction de la fluence d'excitation. Il suppose que la fusion non thermique se produit si la valeur de la densité électronique est supérieure à une densité seuil N_s , ce qui revient à faire implicitement l'hypothèse que le mécanisme étudié est homogène.
- L'étude du film mince de CdTe d'une épaisseur de 250 Å montre pour les deux fluences maximales que le taux de chute est de 100%. Dans le cas de l'existence d'un front de fusion on s'attendrait à ce que la durée du mécanisme soit plus courte pour une fluence d'excitation plus importante, cependant ce n'est pas ce que l'on observe et la durée mesurée est similaire pour les deux fluences d'excitation.

Ces arguments semblent favorable à la présence d'un mécanisme homogène (dans la limite de la résolution temporelle de l'expérience) mais ils n'excluent pas la possibilité d'un front de fusion ultrarapide dont la vitesse correspond à celle mesurée à partir de l'évolution expérimentale de la chute du signal X : 2.10^5 m.s^{-1} pour une fluence laser absorbée de 120 mJ.cm^{-2} . Dans ce cas, une diffusion très élevée des électrons pourrait expliquer l'existence d'un front de fusion ultrarapide.

Nous supposons que la transition de phase est homogène, la durée de la chute du signal X diffracté est fonction des paramètres suivants :

- 1. La durée de l'impulsion X.
- 2. Le temps nécessaire pour que la densité électronique atteigne la densité seuil N_s sur l'épaisseur totale du film liquide.
- 3. La durée nécessaire pour qu'ait lieu la transition de phase solide/liquide dans une couche de l'échantillon une fois la densité seuil franchie.

Nous allons discuter, dans la suite de cette partie, quelles sont les contributions respectives de ces différents paramètres.

5.4.2a Influence de la durée de l'impulsion X

Jusqu'à présent, lors des mesures de la durée de la transition de phase solide/liquide ultrarapide, nous avons supposé que l'impulsion X était assimilable à un pic de Dirac. Cependant nous n'avons pas mesuré la durée de l'impulsion X. Nos résultats sont compatibles avec un processus de fusion non thermique instantanée et une durée de l'impulsion X de 350 fs.

Il est également possible que la mesure résulte d'une convolution de la durée de l'impulsion X par la durée du mécanisme de fusion non thermique (voir la section 5.4.2c).

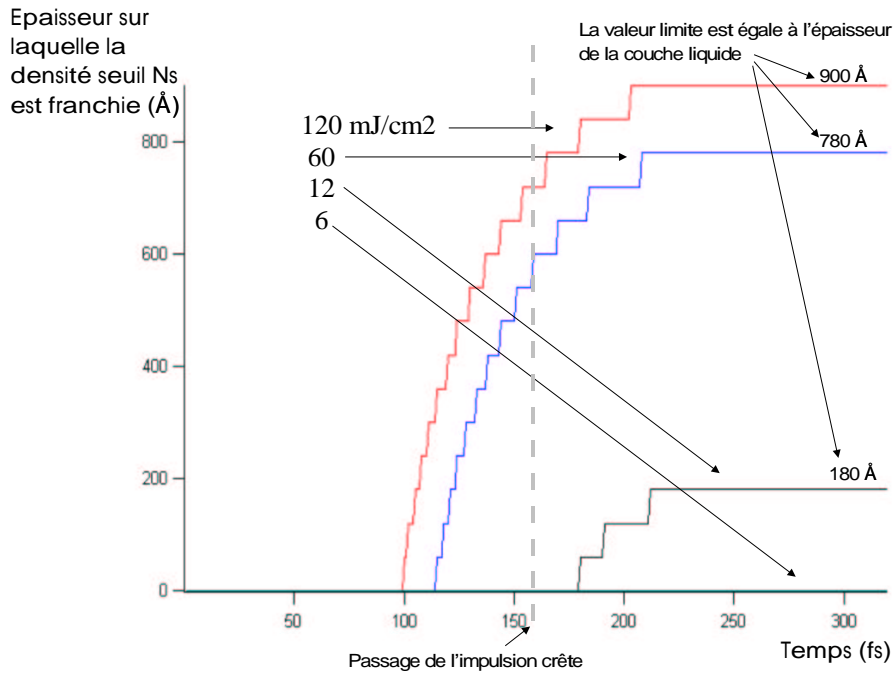


Figure 5.20 Evolution de l'épaisseur sur laquelle la densité seuil $N_s = 8,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ est atteinte. Le calcul est effectué pour plusieurs fluences laser absorbées.

5.4.2b Influence de la densité seuil N_s

Nous allons déterminer le temps nécessaire pour que la densité électronique atteigne la densité seuil N_s sur l'épaisseur totale du film liquide. L'évolution de la profondeur sur laquelle la densité seuil N_s est franchie en fonction du temps est aisément accessible à l'aide des calculs effectués dans la partie 3.5.2 pour déterminer le profil de densité électronique (cf. figure 3.18).

La figure 5.20 montre pour plusieurs fluences d'excitation laser l'évolution en fonction du temps de la profondeur dans l'échantillon de la couche pour laquelle la densité $N_s = 8,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ est franchie.

La valeur crête de l'impulsion laser d'excitation est centrée sur $t = 160$ fs. L'allure en marche d'escalier est due au choix du pas d'espace de 60 \AA dans la simulation (pour limiter le temps de calcul).

Nous pouvons observer que pour les deux fluences d'excitation les plus importantes : 120 et $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, l'épaisseur sur laquelle la densité électronique seuil est franchie croît rapidement, et atteint un palier qui correspond à l'épaisseur de la couche liquide mesurée expérimentalement. L'augmentation de l'épaisseur a lieu principalement sur le front montant de l'impulsion laser. L'intervalle temporel total nécessaire pour atteindre la valeur limite correspondant à l'épaisseur du film liquide est respectivement de 108 et 92 fs.

On observe un comportement similaire pour une fluence d'excitation plus faible de 12 mJ.cm^{-2} . Dans ce cas l'augmentation a lieu sur le front descendant de l'impulsion et l'intervalle temporel total durant lequel a lieu la croissance est de 40 fs.

On peut observer que la durée de la chute du signal X diffracté diminue pour une fluence d'excitation croissante alors que la durée nécessaire pour atteindre la densité électronique seuil sur toute l'épaisseur du film liquide augmente.

L'évolution de la densité seuil ne peut donc expliquer l'évolution de la durée de la chute du signal X diffracté en fonction de la fluence d'excitation.

On remarque que dans le cadre de ce modèle, le déclenchement du processus de fusion non thermique n'a pas lieu pour des temps identiques pour les différentes fluences d'excitation laser. Cette observation permet d'expliquer un éventuel décalage du début de la chute du signal X diffracté observé sur les courbes de spectroscopie X avec les échantillons de CdTe (cf. figure 5.17).

5.4.2c Influence de la vitesse moyenne de déplacement des atomes

Jusqu'à présent nous avons supposé que dès que la densité électronique devenait supérieure à la densité seuil, la transition de phase solide/liquide était instantanée. Nous n'avons pas pris en compte le temps nécessaire au changement de structure atomique lui-même. En s'appuyant sur les études théoriques présentées dans la partie 3.4 nous pouvons faire l'hypothèse que cette durée est fixée par la vitesse moyenne des atomes qui est fonction de la fluence d'excitation.

Afin d'estimer la contribution de cet effet, nous allons procéder de la manière suivante :

- On considère que les atomes se déplacent quand la densité électronique atteint la densité seuil.
- L'intensité de la sonde X réfléchiée par une couche de l'échantillon est calculée par un facteur de type Debye Waller (équation 2.10).
- La durée de l'impulsion X est ensuite prise en compte par une convolution.

La validité de cette méthode est limitée par les points suivants:

- L'effet Debye Waller est défini seulement pour des déplacements atomiques de faible amplitude, et n'est rapidement plus valable dans nos conditions (déplacements supérieurs à $0,5 \text{ \AA}$).
- La variation spatiale de la vitesse moyenne des atomes n'est pas prise en compte, celle-ci est fonction de l'intensité du champ électromagnétique dans l'échantillon. Il est raisonnable de négliger cette dépendance car le gradient de la fluence laser sur la zone concernée par le mécanisme de fusion non thermique est faible (se reporter à la figure 3.17).

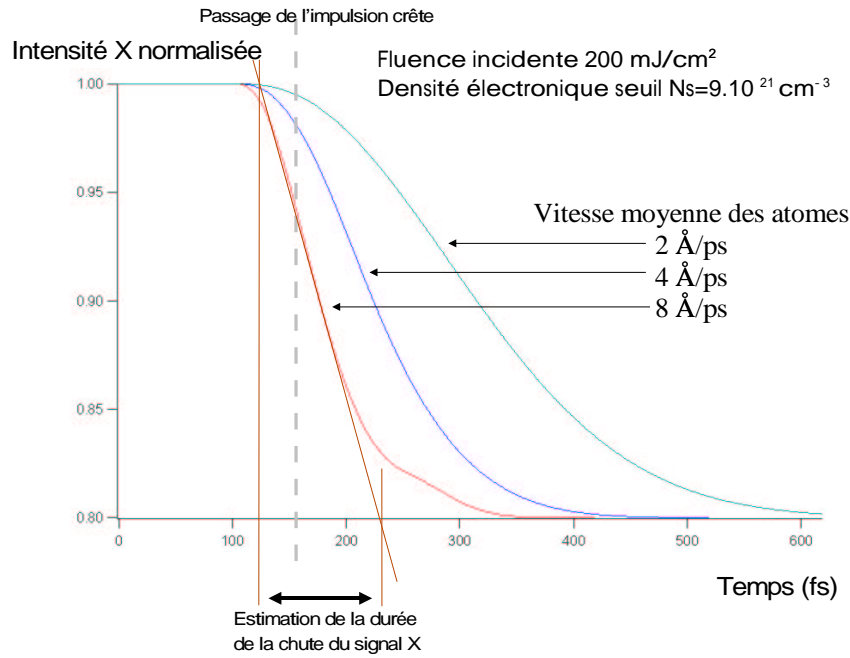


Figure 5.21 Evolution de l'intensité X normalisée en fonction du temps pour une fluence de 200 mJ.cm^{-2} (la durée de la sonde X n'est pas prise en compte).

- Enfin, il faut souligner que ces calculs ne prétendent pas simuler la transition de phase elle-même, mais seulement évaluer l'importance de l'évolution de la densité électronique en fonction du temps dans le fonctionnement de ce processus.

La comparaison entre l'évolution de l'intensité de la sonde X théorique et expérimentale est réalisée pour deux fluences d'excitation incidente : 200 et 50 mJ.cm^{-2} .

Les calculs qui suivent sont effectués avec le modèle de la section 3.5.2 et les paramètres indiqués dans la table III.1. La densité électronique seuil est fixée à $N_s = 9,1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (cette dernière est choisie pour égaliser l'épaisseur du film liquide obtenue expérimentalement par spectroscopie X ultrarapide pour les fluences d'excitation 200 et 50 mJ.cm^{-2} en géométrie symétrique).

A Fluence d'excitation incidente de 200 mJ.cm^{-2}

La figure 5.21 montre l'évolution de l'intensité (normalisée) diffractée par la sonde X en fonction du temps pour une fluence incidente de 200 mJ.cm^{-2} . Plusieurs vitesses moyennes de déplacement des atomes sont considérées : 2 , 4 et 8 Å.ps^{-1} . L'impulsion laser d'excitation est centrée à $t = 160 \text{ fs}$.

On observe que l'allure générale de la chute du signal X diffracté ne correspond pas à une exponentielle décroissante. La partie centrale de la chute est linéaire.

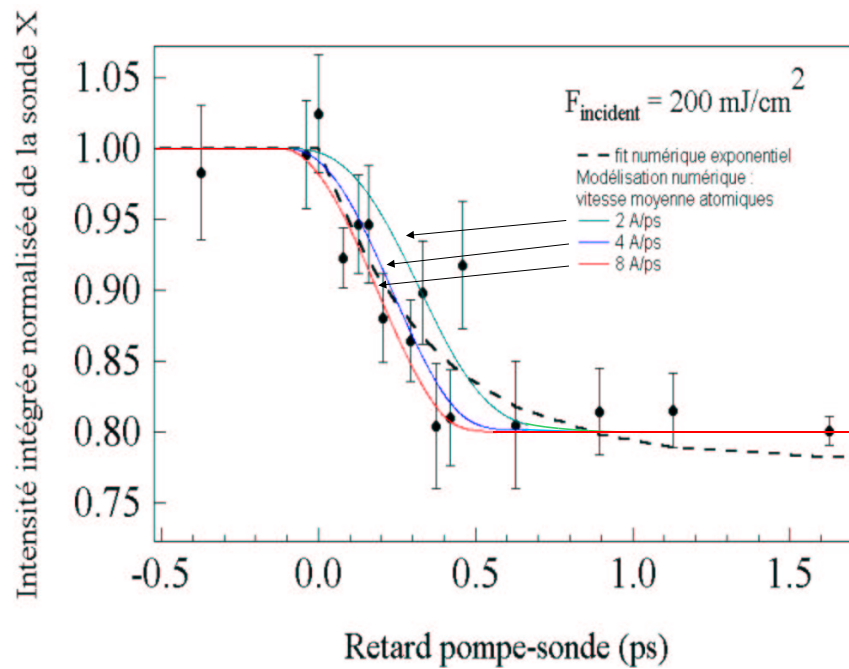


Figure 5.22 Evolution de l'intensité X normalisée en fonction du retard pompe-sonde pour une fluence de 200 mJ.cm^{-2} (la durée de la sonde X est prise en compte par une convolution de l'évolution du signal X par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est de 200 fs). Comparaison des résultats numériques et expérimentaux.

On peut estimer par un ajustement linéaire la durée du mécanisme de fusion non thermique obtenue dans ces conditions en fonction de la vitesse moyenne des atomes (la méthode utilisée est indiquée sur la figure) : elle est respectivement de 100 fs (8 \AA.ps^{-1}), 150 fs (4 \AA.ps^{-1}) et 270 fs (2 \AA.ps^{-1}). On remarque que pour une vitesse de 8 \AA.ps^{-1} , le mécanisme de fusion non thermique est instantané, car la durée de la chute est similaire au temps mis par la couche liquide pour atteindre son épaisseur maximale.

L'étape suivante consiste à effectuer une convolution des courbes de la figure 5.21 avec une sonde X de forme temporelle gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est estimée à 200 fs (cf. section 4.3.5). La figure 5.22 montre l'évolution de l'intensité X normalisée de la sonde X en fonction du retard pompe-sonde. Les courbes en traits pleins correspondent au calcul numérique pour les différentes vitesses de déplacement des atomes. Les points correspondent à la courbe expérimentale obtenue par diffraction X femtoseconde.

On constate sur la figure 5.22 qu'il faut considérer un déplacement atomique supérieur à 4 \AA.ps^{-1} pour simuler la courbe expérimentale, ce qui est bien l'ordre de grandeur des vitesses calculés par Allen et al. pour la fusion non thermique (cf. figure 3.7).

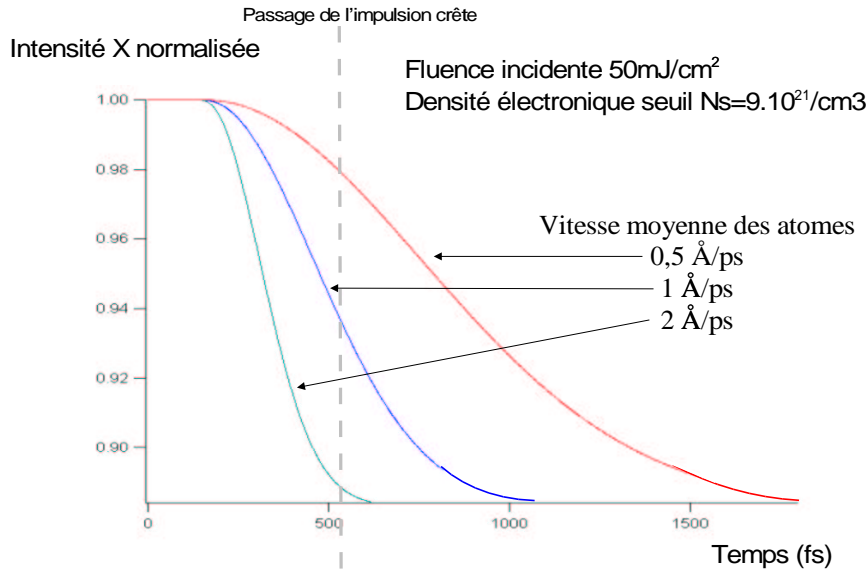


Figure 5.23 Evolution de l'intensité X normalisée en fonction du temps pour une fluence de 50 mJ.cm⁻² (la durée de la sonde X n'est pas prise en compte).

B Fluence d'excitation incidente de 50 mJ.cm⁻²

La figure 5.23 montre l'évolution de l'intensité (normalisée) diffractée par la sonde X en fonction du temps pour une fluence incidente de 50 mJ.cm⁻². Plusieurs vitesses de déplacement des atomes sont considérées : 2, 1 et $\frac{1}{2}$ Å.ps⁻¹.

La durée du mécanisme de fusion non thermique obtenue en fonction de la vitesse moyenne des atomes est respectivement de 260 fs (2 Å.ps⁻¹), 500 fs (1 Å.ps⁻¹) et un peu plus de 1 ps (0,5 Å.ps⁻¹).

De la même manière, on effectue une convolution des courbes de la figure 5.23 par une sonde X gaussienne de durée à mi-hauteur 200 fs. Le résultat est présenté sur la figure 5.24 seulement pour la courbe correspondant à une vitesse de déplacement moyenne des atomes de 0,5 Å.ps⁻¹ (les courbes avec des vitesses supérieures simulent mal la courbe expérimentale). Dans le cadre de notre modèle la courbe expérimentale est simulé à l'aide d'une vitesse de déplacement moyenne des atomes de l'ordre de 0,5 Å.ps⁻¹.

Nos résultats montrent que pour une fluence d'excitation décroissante, la vitesse moyenne de déplacement des atomes diminue. Ce dernier paramètre joue donc un rôle dans la durée de la chute du signal X diffracté.

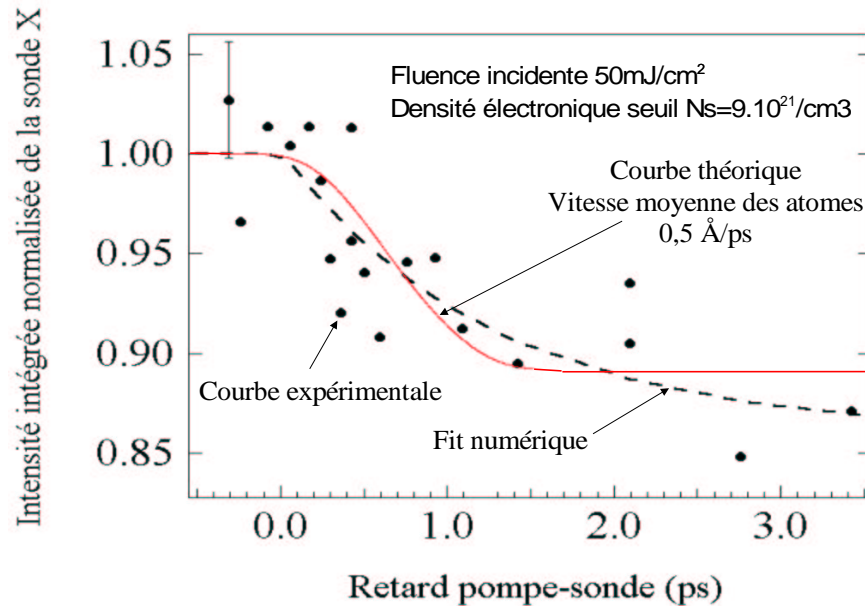


Figure 5.24 Evolution de l'intensité X normalisée en fonction du retard pompe-sonde pour une fluence de $50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (la durée de la sonde X est prise en compte par une convolution de l'évolution du signal X par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est de 200 fs). Comparaison des résultats numériques et expérimentaux.

5.5 CONCLUSION SUR L'EXPÉRIENCE DE FUSION NON THERMIQUE

Les expériences que nous avons réalisées nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Nous avons observé avec nos expériences de diffraction X femtoseconde une transition de phase solide/liquide ultrarapide. Ce qui confirme les résultats de spectroscopie visible.
- Nos analyses nous ont amenées à réaliser des analyses post mortem qui montrent la présence d'ablation résiduelle dont l'origine est l'élévation de température du matériau et la vaporisation du liquide qui en résulte. Dans les cratères, le refroidissement du liquide est suffisamment lent pour qu'une recristallisation se produise.
- Nous avons caractérisé la durée du processus de fusion non thermique et l'épaisseur du film liquide en fonction de la fluence d'excitation dans l'InSb. Pour une fluence d'excitation croissante, la durée du mécanisme ultrarapide diminue alors que l'épaisseur du film liquide augmente. La durée la plus

rapide est de 350 fs, pour une épaisseur du film liquide de 900 Å, à la fluence d'excitation maximale.

- Le seuil de déclenchement du mécanisme est $F_s = 6 \text{ mJ.cm}^{-2}$ (en terme de fluence d'excitation) ou $N_s = 8.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (en terme de densité électronique).
- Nous avons également analysé le mécanisme de fusion non thermique sur des films minces de CdTe. La durée de la chute du signal X diffracté est similaire à celle observée dans l'InSb.
- Nos résultats montrent que la durée de l'impulsion X est au maximum de 350 fs. Une estimation de 200 fs est raisonnable et en accord avec nos simulations.
- Le mécanisme de fusion non thermique a t'il lieu d'une manière homogène ou hétérogène ? Les arguments expérimentaux sont compatibles avec un mécanisme homogène mais les résultats expérimentaux ne permettent pas d'exclure la possibilité d'un front de fusion ultrarapide (10^5 m.s^{-1}) se propageant depuis la surface de l'échantillon et dû, par exemple, à un processus de diffusion électronique.
- La durée mesurée pour la transition de phase ultrarapide est principalement dictée par l'évolution temporelle de la densité électronique dans l'échantillon. Elle est également fonction de la durée de l'impulsion X et de la vitesse moyenne de déplacement des atomes. Ce dernier mécanisme permet d'expliquer l'évolution de la durée du mécanisme de fusion non thermique en fonction de la fluence d'excitation.

5.6 SPECTROSCOPIE DE PHONONS ACOUSTIQUES (RÉGIME PICO-SECONDE)

Nous allons dans cette partie présenter les résultats obtenus par diffraction X femto-seconde pour des retards compris entre la picoseconde et la nanoseconde suivant l'excitation laser infrarouge. Il ne s'agit pas de l'objectif principal de ce travail de thèse car l'étude des mécanismes aux temps longs a déjà été traité en détail lors d'études récentes (cf. section 3.6.3) [RPJG⁺99] [LKJ⁺00] [RDBa01].

La comparaison des modèles présentés dans la section 3.6.4 avec nos résultats expérimentaux nous permettrons de déterminer la température et la contrainte produite au sein du réseau cristallin.

5.6.1 Résultats expérimentaux obtenus aux temps longs

Tous d'abord nous allons rappeler brièvement quelles sont les différents processus qui permettent d'expliquer l'évolution du signal X diffracté aux temps longs (voir également la partie 3.1).

Durant l'interaction de l'impulsion laser femtoseconde avec le semiconducteur, l'énergie laser est absorbée par les électrons. La température électronique devient très élevée par rapport à la température ambiante. Le système électronique relaxe ensuite son énergie principalement par émission de phonons. L'excitation des vibrations thermiques demande plusieurs picosecondes, et provoque une augmentation de la température de l'échantillon. Il en résulte une expansion en surface qui génère une onde de dilatation/compression se propageant dans le volume de l'échantillon. Cette dernière peut être sondée par diffraction X en suivant le changement de l'angle de diffraction causé par la modification de la distance entre les plans atomiques.

5.6.1a Evolution en fonction du retard

La figure 5.25 présente l'évolution du rocking curve en fonction du retard entre l'excitation laser infrarouge et la sonde X pour une fluence incidente de 120 mJ.cm^{-2} avec un échantillon d'InSb (111).

- **Retards 1,67 et 4,67 ps** : la diminution de l'intensité intégrée de la sonde X est principalement provoquée par le mécanisme de fusion non thermique (chute ultrarapide de l'ordre de 20%).
- **Retard 25,67 ps** : on observe une forte diminution de l'intensité de la sonde X, un décalage angulaire et une augmentation de la largeur à mi-hauteur du rocking curve. Un décalage angulaire signifie qu'il se produit une variation de la distance inter-réticulaire. Il s'agit d'une compression si le déplacement du rocking curve se produit vers les angles positifs, en revanche pour les angles négatifs c'est une expansion (cf. équation 4.3).
On observe un élargissement et un décalage du rocking curve vers la zone correspondant à la compression. Ce résultat est en accord avec l'apparition d'une zone en expansion à la surface de l'échantillon et la propagation d'une onde de dilatation/compression dans le volume du matériau. Seule la composante de compression est visible, car elle reste modérée, alors que la composante de dilatation doit être très importante : le signal X est diffracté en dehors de l'angle accessible au détecteur, ce qui provoque une réduction de l'intensité intégrée du rocking curve.
- **Retards 51,3 et 101,3 ps (et 250 ps)** : l'intensité intégrée du rocking curve diminue jusqu'à devenir nulle. Ce résultat est en accord avec le fait que l'onde de compression/dilatation s'éloigne de la zone sondée par le rayonnement X (3500 \AA) à la vitesse du son dans le matériau et n'est plus détectée pour des retards supérieurs à 50 ps (la composante de compression disparaît). L'amplitude de l'expansion à la surface de l'échantillon doit rester importante car elle reste inaccessible au détecteur.

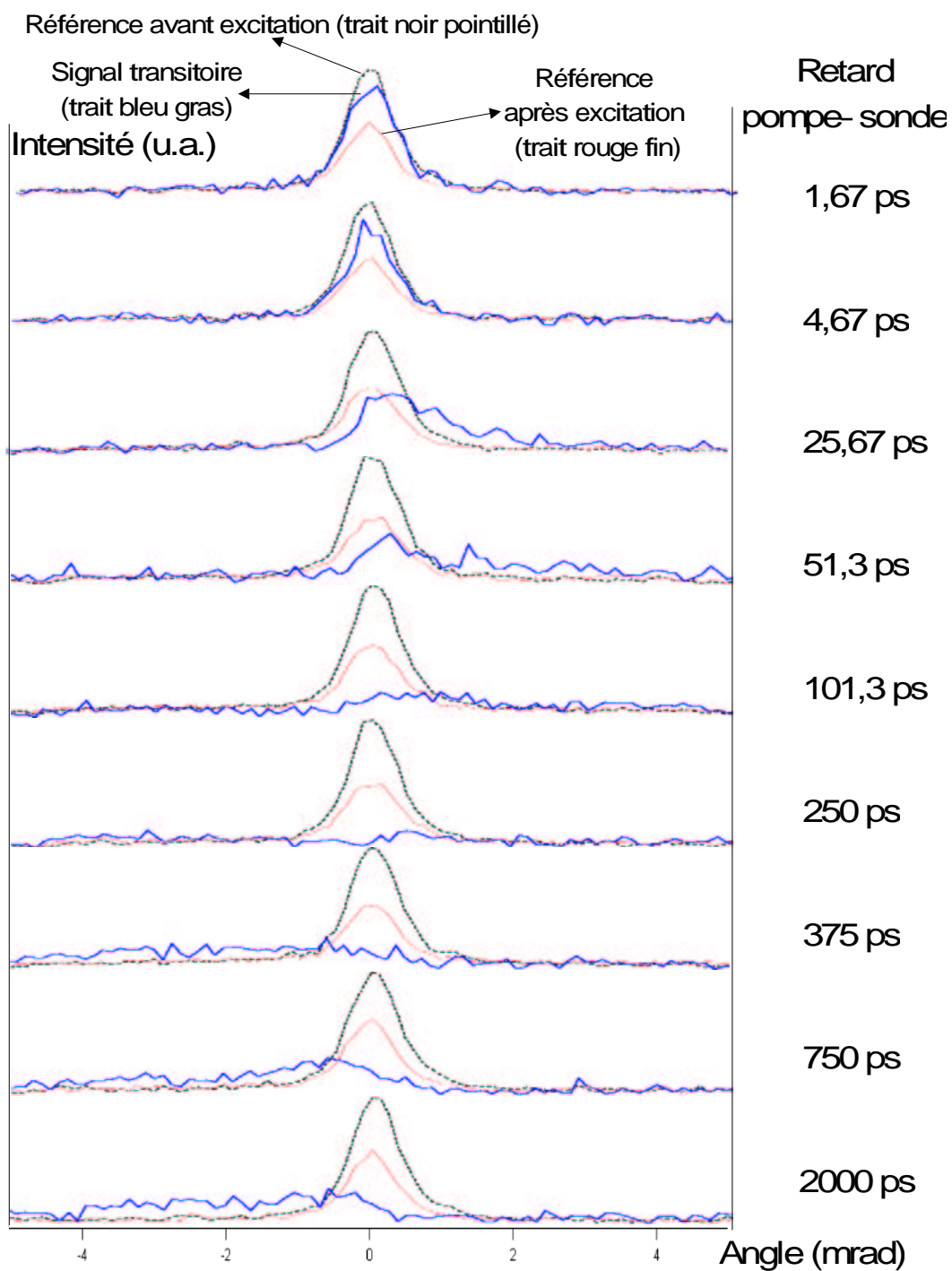


Figure 5.25 Régime aux temps longs : évolution du rocking curve en fonction du retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X (compris entre 1 ps et 2 ns) pour une fluence d'excitation de 120 mJ.cm^{-2} dans un échantillon d'InSb (111).

- **Retard 375 ps** : on observe l'apparition de signal X diffracté dans la zone correspondant à l'expansion. Cette observation correspond à deux mécanismes : la relaxation de la contrainte à la surface et la recristallisation de l'échantillon.
- **Retards 750 ps et 2 ns (et également rocking curve aux temps infinis)** : recouvrement du rocking curve jusqu'à atteindre la valeur qui correspond à un retard infini (rocking curve *référence après excitation*). Cette évolution correspond au processus de relaxation de la température et à la recristallisation du matériau.

5.6.1b Evolution en fonction de la fluence d'excitation

A Retard 50 ps

La figure 5.26 montre l'évolution du rocking curve en fonction de la fluence d'excitation pour un retard entre l'excitation laser et la sonde X fixé à 50 ps avec un échantillon d'InSb (111).

L'évolution du rocking curve en fonction de la fluence d'excitation laser F est la suivante :

- **$F=1 \text{ mJ.cm}^{-2}$** : on observe une diminution de l'intensité du rocking curve. Le signal X est diffracté vers les angles négatifs ce qui traduit la présence de dilatation dans l'échantillon. L'expansion en surface reste modérée, ce qui explique qu'elle soit détectée. La composante compressive de l'onde de dilatation/compression est trop faible pour être observée.
- **$F=2 \text{ mJ.cm}^{-2}$** : on observe une augmentation de l'amplitude de l'expansion.
- **$F=3,75$ et $7,5 \text{ mJ.cm}^{-2}$** : on note, en plus de la dilatation, la présence de signal X diffracté aux angles positifs qui correspondent à la compression. Ce résultat traduit une augmentation de l'amplitude de l'onde de dilatation/compression.
- **Fluences supérieures à $F=7,5 \text{ mJ.cm}^{-2}$** : on observe la présence de signal X diffracté seulement dans la zone angulaire correspondant à la compression. Ce résultat signifie que l'expansion devient trop importante pour être détectée, ce qui entraîne une diminution de l'intensité intégrée du rocking curve. En revanche, on observe clairement la composante compressive de l'onde de dilatation/compression.

B Retard 1 ns

La figure 5.27 montre l'évolution du rocking curve en fonction de la fluence d'excitation infrarouge pour un retard entre l'excitation laser et la sonde X fixé à 1 ns avec un échantillon d'InSb (111).

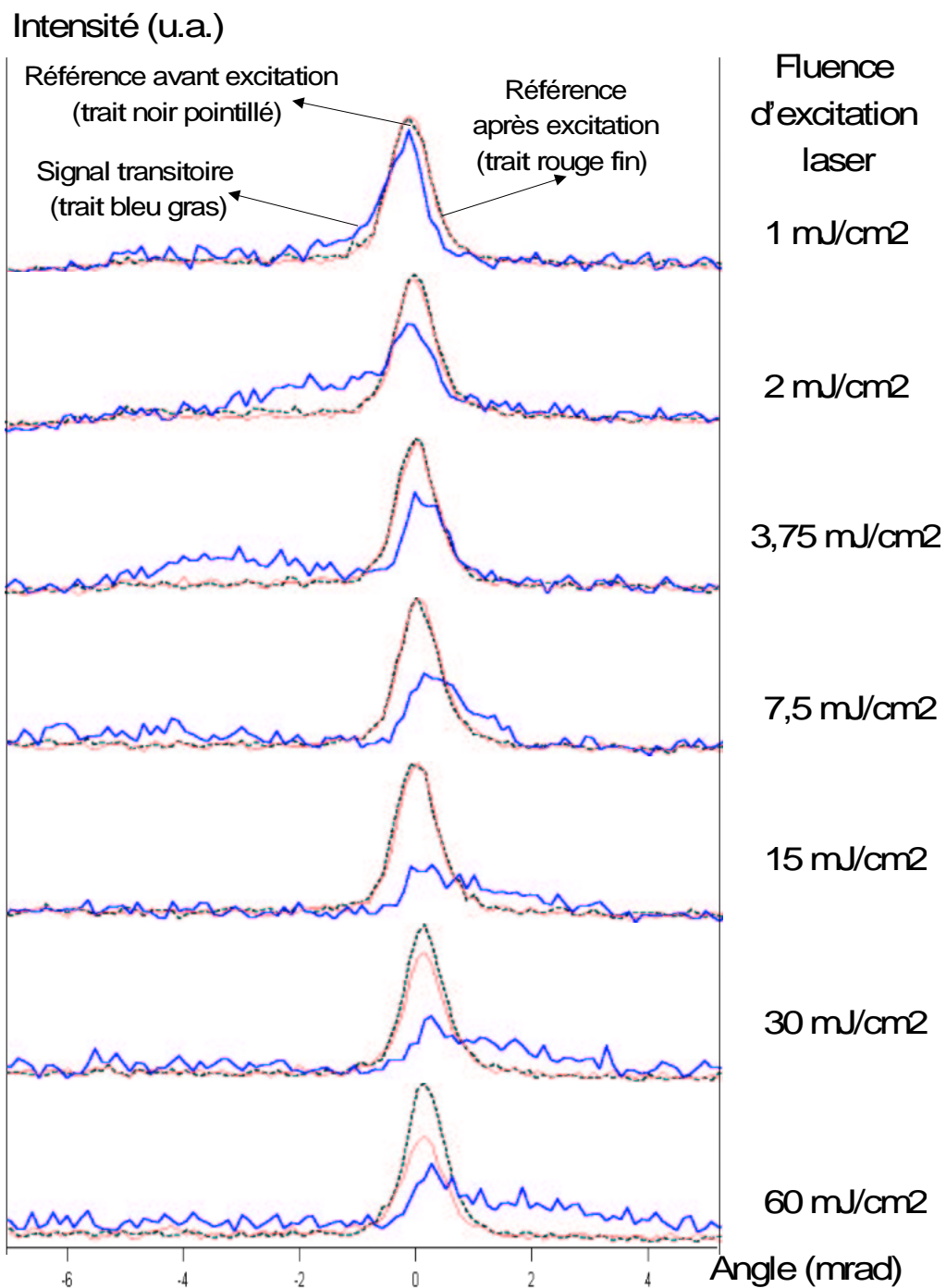


Figure 5.26 Régime aux temps longs : évolution du rocking curve en fonction de la fluence d'excitation (comprise entre 1 et 60 mJ.cm⁻²) pour un retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X fixé à 50 ps (échantillon d'InSb (111)).

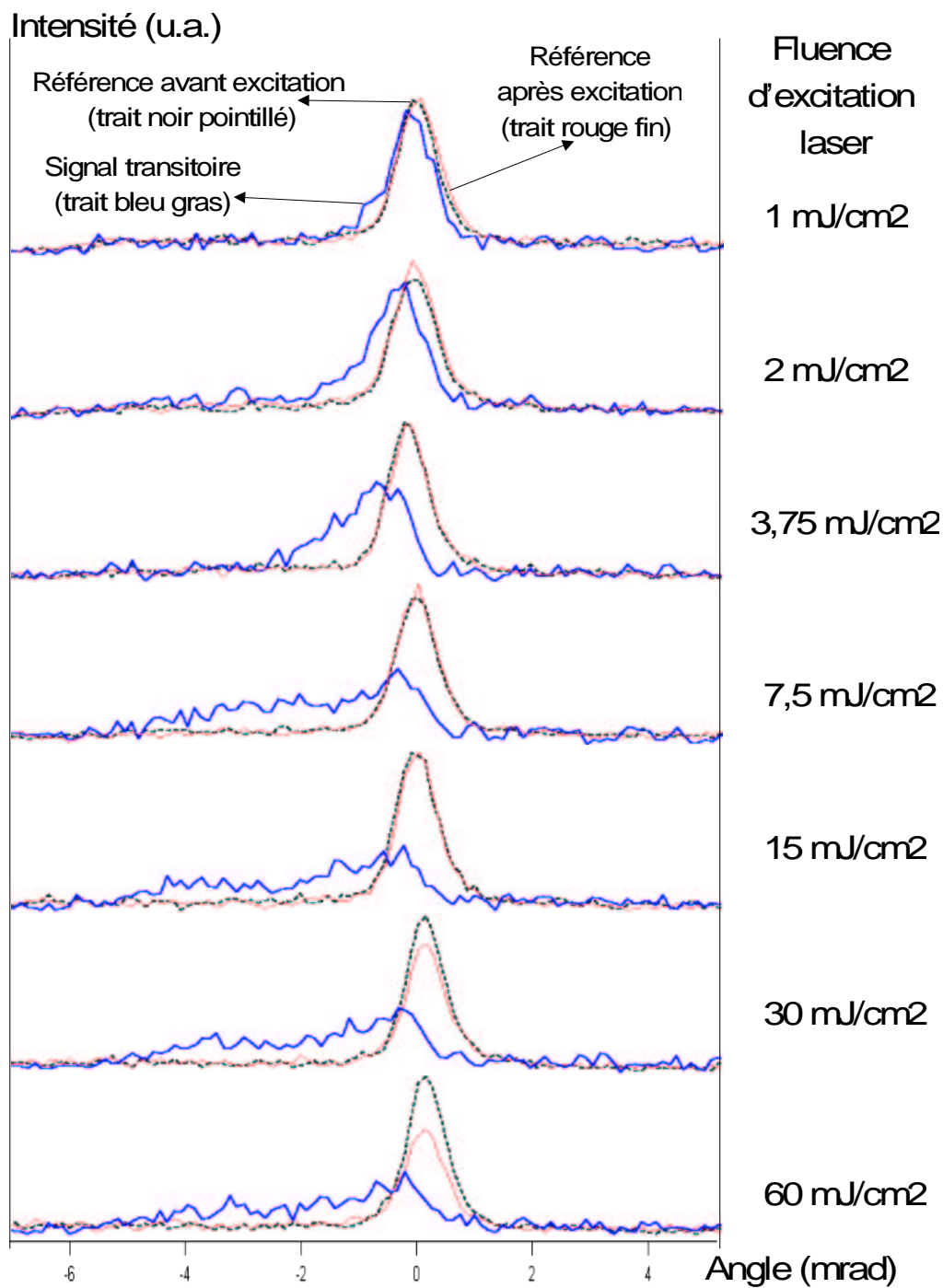


Figure 5.27 Régime aux temps longs : évolution du rocking curve en fonction de la fluence d'excitation (comprise entre 1 et 60 mJ.cm⁻²) pour un retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X fixé à 1 ns (échantillon d'InSb (111)).

On n'observe plus de composante compressive, car l'onde de compression/dilatation est trop éloignée de la surface de l'échantillon pour être détectable par la sonde X. On observe le recouvrement du signal X diffracté. Celui-ci est dû à la relaxation de la température et de l'expansion à la surface de l'échantillon mais également (pour les fluences d'excitation supérieures à $3,75 \text{ mJ.cm}^{-2}$) au mécanisme de recristallisation. On peut noter que le recouvrement du signal X aux temps infinis (*référence après excitation*) est total pour des fluences d'excitation inférieure au seuil de dommage mono-tir (entre 15 et 30 mJ.cm^{-2}).

5.6.2 Détermination de la contrainte aux temps longs

L'évolution des profils du rocking curve nous permet de déterminer les caractéristiques de la contrainte générée dans le matériau. Nous allons utiliser deux méthodes qui ont été présentées dans la section 3.6.4 : la solution analytique de Thomsen et al. et le modèle à deux températures. Le signal X diffracté qui correspond à cette contrainte est calculé à l'aide du logiciel SpotX présenté dans la section 2.3.2. La comparaison des rocking curves théorique et expérimentaux permet d'ajuster les paramètres dans chacune des méthodes.

Les simulations sont réalisées avec un échantillon d'InSb (111), une impulsion laser infrarouge d'une fluence de 110 mJ.cm^{-2} et un retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X de 25 ps.

5.6.2a Détermination de la contrainte à l'aide de la solution analytique de Thomsen et al.

Pour calculer l'évolution de la contrainte présente dans l'échantillon on utilise l'équation 3.31. Cette solution analytique comporte deux composantes : la première est une expansion statique en surface, et la seconde est une onde de dilatation/compression qui se déplace à la vitesse du son dans le solide. Pour ajuster la courbe théorique du signal X diffracté à la courbe expérimentale on peut modifier l'amplitude totale de la contrainte ou bien changer l'amplitude d'une des deux composantes.

La figure 5.28 montre la contrainte simulée pour une fluence d'excitation de 110 mJ.cm^{-2} et un retard de 25 ps dans un échantillon d'InSb (111). Cette courbe est obtenue en ajustant le signal X diffracté théorique avec celui mesuré expérimentalement pour ce retard.

On observe que la contrainte est faible : de l'ordre de 0,6% au maximum pour la zone correspondant à l'expansion ; 0,1% pour celle correspondant à la compression.

La figure 5.29 permet de comparer le rocking curve obtenu avec le logiciel SpotX pour le profil de contrainte indiqué sur la figure 5.28 avec le signal X diffracté expérimental. On indique également les rocking curves de *référence avant excitation* numérique calculé par le logiciel SpotX et mesuré lors de l'expérience. Ces derniers

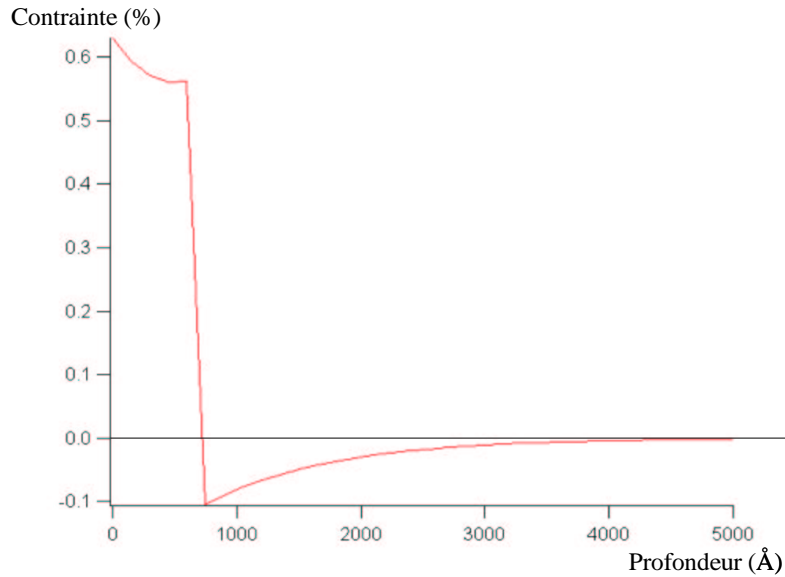


Figure 5.28 Profil de contrainte calculé à l'aide de la solution de Thomsen et al. pour une fluence d'excitation de 110 mJ.cm^{-2} et pour un retard suivant l'excitation infrarouge de 25 ps.

sont utilisés pour positionner le signal expérimental (en angle et en intensité) par rapport au calcul théorique.

On observe sur la figure que l'ajustement entre les deux courbes n'est pas parfait, mais il permet néanmoins d'estimer la contrainte dans l'échantillon.

La figure 5.30 montre l'évolution de l'intensité de la sonde X en fonction de l'angle et du temps calculé avec les paramètres obtenues lors de l'ajustement (échantillon d'InSb (111)).

Pour ajuster la courbe théorique avec la courbe expérimentale nous avons diminué l'amplitude totale de la contrainte. Le profil de contrainte calculé est équivalent à celui correspondant à une fluence d'excitation de 10 mJ.cm^{-2} .

Ce problème montre les limites de cette méthode : la solution analytique de Thomsen et al. suppose que l'augmentation de la température est instantanée et que celle-ci reste constante après l'excitation par l'impulsion laser ce qui est faux dans le cas d'une impulsion femtoseconde. De plus, cette solution ne prend pas en compte le mécanisme de fusion non thermique et la présence d'un film liquide à la surface de l'échantillon. Les conditions aux limites à la surface (surface libre) utilisées pour obtenir l'expression analytique ne sont également plus valables.

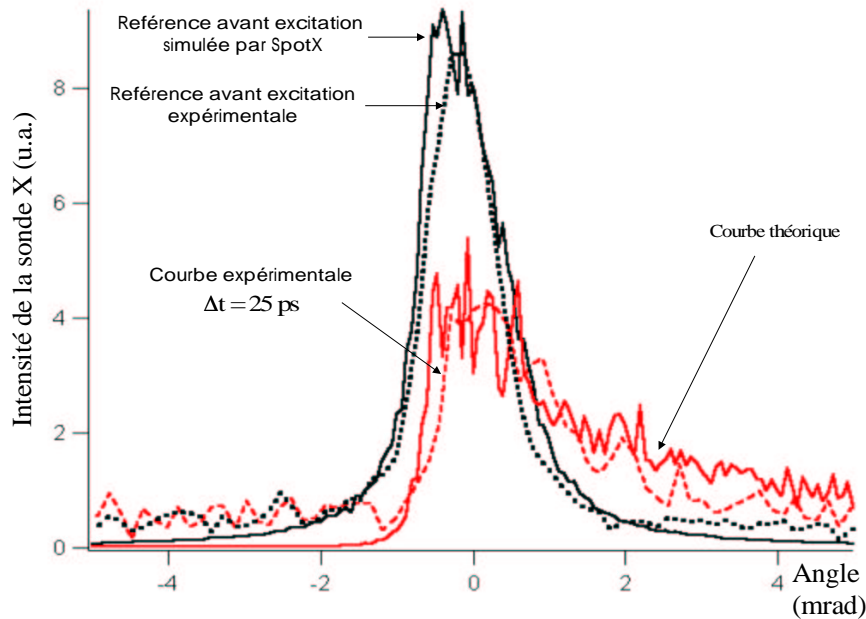


Figure 5.29 Ajustement du signal X théorique (solution analytique de Thomsen et al.) avec celui mesuré lors des expériences dans un échantillon d'InSb (111) pour un retard de 25 ps. La contrainte correspondant au signal théorique est représentée sur la figure 5.28.

5.6.2b Détermination de la contrainte et de la température à l'aide du modèle à deux températures.

Pour calculer la contrainte présente dans l'échantillon on utilise le modèle à deux températures qui a été présenté dans la section 3.6.2. Il présente l'avantage de prendre en compte le couplage du système électronique avec les phonons, ce qui permet de déterminer les températures électronique et ionique. Dans ce modèle le mécanisme de diffusion thermique est également inclus. Les paramètres utilisés dans la simulation sont les suivants : coefficients de grüneisen ionique γ_i et électronique γ_e , constante de couplage électron/phonon G et constante de diffusion thermique K .

La figure 5.31 représente les profils théoriques de température électronique T_e , ionique T_i et de la contrainte dans un échantillon d'InSb (111) soumis à une excitation laser de 110 mJ.cm^{-2} pour un retard suivant l'excitation laser de 25 ps. Les calculs sont effectués avec les paramètres suivants : $\gamma_i = 0,68$, $\gamma_e = 0,5$, $G = 10^{16} \text{ kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$ et $K = 15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces paramètres ont été déterminés en ajustant le signal X diffracté théorique correspondant avec celui mesuré lors des expériences.

On observe que la contrainte est plus importante que celle trouvée avec la solution analytique de Thomsen et al. : l'expansion est au maximum de 4% ; la compression

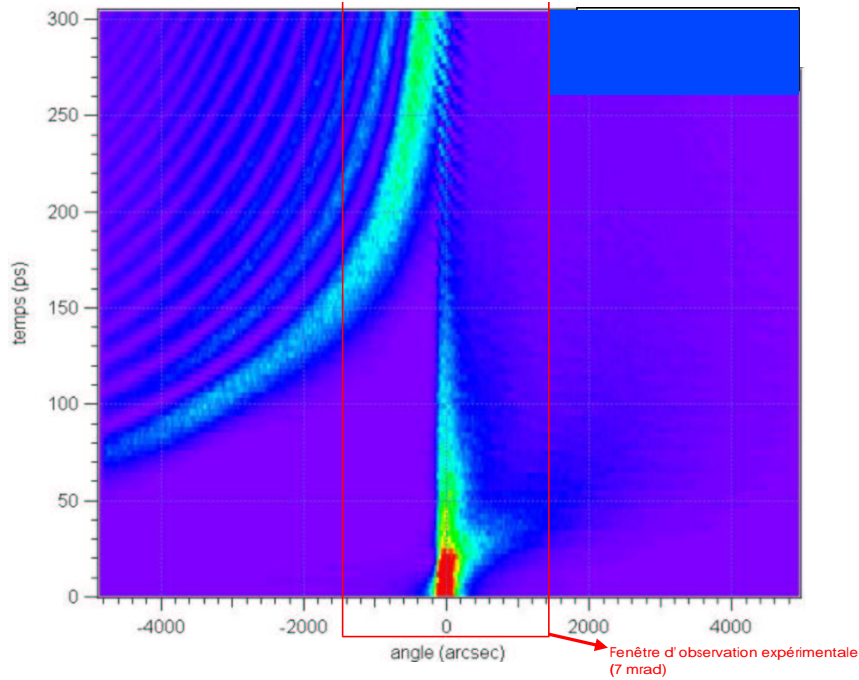


Figure 5.30 Evolution de l'intensité X diffractée par un échantillon d'InSb (111) en fonction de l'angle et du temps simulé avec la solution de Thomsen et al. pour une fluence d'excitation de 110 mJ.cm^{-2} .

est au maximum de 0,6%. Une différence importante entre les profils de contrainte obtenue par les deux modèles se situe au niveau de la composante compressive dont le gradient est plus important dans le modèle à deux températures (la distance à $1/e$ par rapport à la valeur maximale de la compression est de 300 \AA alors qu'elle est de 1400 \AA dans le cas de la solution analytique). La température du solide (T_i) est situé au dessus de la température de fusion sur une épaisseur de l'ordre de 600 \AA . La température électronique est encore très élevée : près de 30 fois la température ambiante à la surface.

La figure 5.32 permet de comparer le rocking curve obtenue par le modèle à deux températures avec les résultats expérimentaux, pour un retard suivant l'excitation laser de 25 ps dans un échantillon d'InSb (111) et une fluence d'excitation de 110 mJ.cm^{-2} .

On observe que la composante compressive (angle positifs) de la courbe théorique est faible par rapport à la courbe expérimentale et le pic de Bragg centré sur $\theta = 0$ est plus intense sur la courbe théorique. Une augmentation d'un des coefficients de gruneisen provoque une réduction de l'intensité du rocking curve centré sur l'angle zéro mais également de la composante compressive.

L'accord partiel entre les deux courbes montre les limites du modèle utilisé : la condition aux limites utilisée en surface, à savoir une surface libre, n'est pas valide car elle ne prend pas en compte le mécanisme de fusion non thermique qui juste après

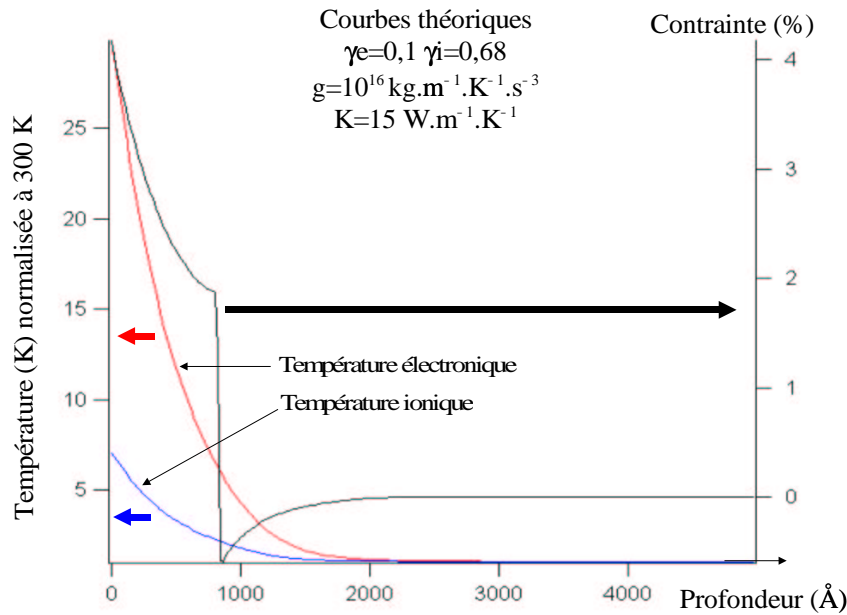


Figure 5.31 Profil de température électronique T_e , de température ionique T_i et de contrainte η pour une fluence d'excitation de 110 mJ.cm^{-2} et un retard pompe-sonde de 25 ps dans un échantillon d'InSb (111).

l'excitation laser détermine le profil du champ électromagnétique dans l'échantillon. L'élévation de température et la vaporisation qui s'ensuit ne sont également pas pris en compte.

5.6.2c Conclusion

L'utilisation de la solution analytique de Thomsen et al. et le modèle à deux température ont permis de réaliser une estimation de la contrainte présente dans l'échantillon ainsi que du profil de température. Notre étude montre que l'analyse des temps longs reste incomplète si on ne prend pas en compte le mécanisme de transition de phase ultrarapide qui a lieu à la surface de l'échantillon et qui détermine son profil de température.

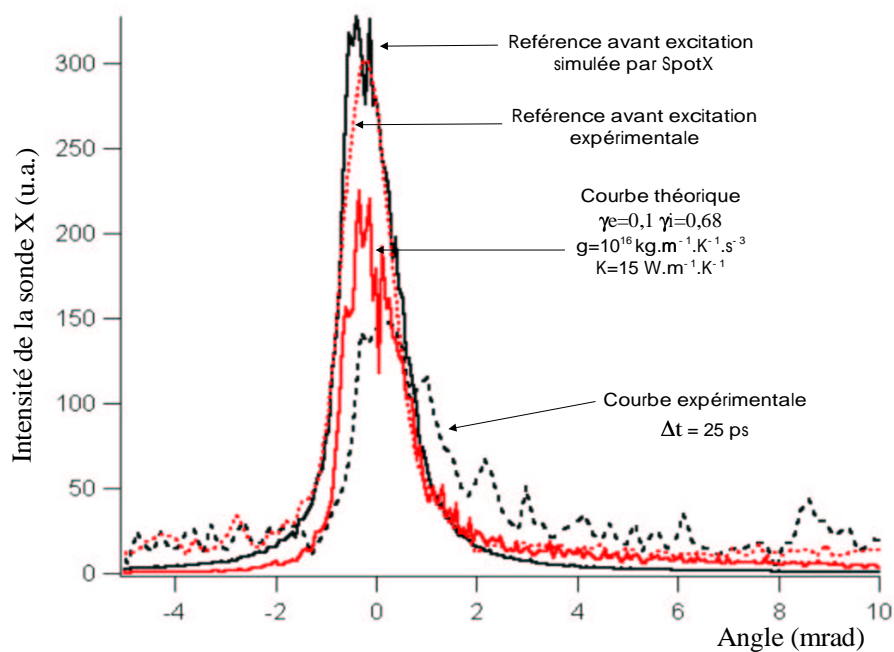


Figure 5.32 Comparaison de la rocking curve expérimentale (fluence d'excitation de 110 mJ.cm^{-2} et un retard entre l'excitation infrarouge et la sonde X de 25 ps) avec les courbes modélisées en utilisant le modèle à deux températures avec les paramètres suivants : coefficients de Grüneisen $\gamma_i = 0,68$ et $\gamma_e = 0,5$; constante de couplage électron/phonon : $G = 10^{16} \text{ kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-3}$.

CHAPITRE 6

Conclusion

Ce travail de thèse constitue la première étude, par diffraction X résolue en temps, d'un mécanisme impliquant des dynamiques atomiques sub-picosecondes : la transition de phase solide/liquide ultrarapide. Nos expériences ont permis de résoudre temporellement l'évolution de la réaction à une échelle de temps qui est celle du processus : quelques centaines de femtosecondes.

A la suite de nos résultats [RRF⁺01], des expériences similaires ont été réalisées à l'Université de Essen (étude de films minces de germanium sur un substrat de silicium avec le rayonnement X $K\alpha$ du titane), et de Jena en Allemagne (étude de films minces de CdTe avec le rayonnement X $K\alpha$ du silicium) [STBD⁺01] [FMU⁺01b]. Ces études confirment les analyses présentées dans cette thèse.

Nos expériences ont permis de caractériser précisément la transition de phase solide/liquide ultrarapide dans un semiconducteur en étudiant l'évolution, en fonction de la fluence d'excitation et de la profondeur sondée, la durée du mécanisme et l'épaisseur du film liquide.

Des expériences de spectroscopie optique ont été réalisées pour simuler l'absorption d'une impulsion laser par l'InSb et interpréter nos résultats expérimentaux de diffraction X.

Les expériences de spectroscopie X que nous avons réalisées nous ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- observation d'une transition de phase solide/liquide ultrarapide ; ce résultat confirme les études de spectroscopie visible.
- pour une fluence d'excitation croissante, la durée du mécanisme ultrara-

pide diminue alors que l'épaisseur du film liquide augmente. Avec des échantillons d'InSb, la durée la plus rapide est de 350 fs et l'épaisseur du film liquide est de 900 Å à la fluence d'excitation maximale. Le seuil de déclenchement du mécanisme est $F_s = 6 \text{ mJ.cm}^{-2}$ (en terme de fluence d'excitation) ou $N_s = 8.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (en terme de densité électronique).

- analyse de la fusion non thermique sur des films minces de CdTe. La durée de la chute du signal X diffracté est similaire à celle observée dans l'InSb.

- nos résultats montrent que la durée de l'impulsion X est au maximum de 350 fs. Une estimation de 200 fs est raisonnable et en accord avec nos simulations.

- le processus de fusion non thermique semble être un mécanisme homogène, mais les résultats expérimentaux ne permettent pas d'exclure la possibilité d'un front de fusion ultrarapide (10^5 m.s^{-1}) se propageant depuis la surface de l'échantillon et dû, par exemple, à un processus de diffusion électronique.
- la durée mesurée pour la transition de phase ultrarapide est principalement dictée par l'évolution temporelle de la densité électronique dans l'échantillon. Elle est également fonction de la durée de l'impulsion X et de la vitesse moyenne de déplacement des atomes. Ce dernier mécanisme permet d'expliquer l'évolution de la durée du mécanisme de fusion non thermique en fonction de la fluence d'excitation.

En revanche la nature de la structure atomique de la phase liquide produit par le mécanisme ultrarapide n'a pas été déterminée¹ (liquide ou solide désordonné). Des expériences d'absorption X résolues en temps à l'échelle femtoseconde seraient nécessaires. De même, l'analyse simultanée de plusieurs pics de Bragg pourrait apporter des informations complémentaires.

La technique de diffraction X femtoseconde à partir des sources X laser/plasma souffre du faible flux X disponible. Le développement de systèmes lasers de plus en plus intense et à haute cadence de répétitions (kHz) devrait permettre de gagner plusieurs ordres de grandeurs. De même, la réalisation d'optiques X spécifiques doit être entreprise pour permettre à cette technique de conserver sa compétitivité face aux nouveaux instruments développés par la communauté scientifique des accélérateurs (FEL X et LINAC femtosecondes).

Les expériences réalisées actuellement à l'aide de la source plasma sont des études pionnières qui serviront par la suite à valider les futures sources utilisées en science X ultrarapide. A l'heure actuelle cette technique reste la seule capable de suivre la dynamique atomique à l'échelle femtoseconde.

¹Le dispositif expérimental utilisé devrait permettre de détecter les anneaux caractéristiques d'une phase liquide dans l'InSb, mais nous sommes limité par le faible rapport signal sur bruit de l'expérience qui est de l'ordre de deux ordres de grandeur.

ANNEXE I

Structure électronique d'un semiconducteur

Introduction

L'objectif de cette annexe est de présenter la structure électronique d'un semiconducteur. Afin d'illustrer notre propos nous prendrons pour exemple l'antimoniure d'indium (InSb) dont les propriétés sont résumées dans l'annexe II.

Tout d'abord, nous allons rappeler l'origine de la structure de bande et ses caractéristiques dans un semiconducteur. La structure de bande d'un semiconducteur détermine ses caractéristiques, en particulier ses propriétés optiques. Nous expliquerons comment trouver la structure de bande d'un semiconducteur et la densité d'états associée.

Rappel de physique des semiconducteurs

La nature périodique d'un solide cristallin et celle du potentiel coulombien expliquent l'existence de bandes d'énergie. Pour comprendre leurs origines dans un cristal comme l'InSb, on considère un atome isolé de chaque type. Les électrons sont distribués dans des niveaux d'énergie propres à chaque type d'atomes que l'on peut caractériser par des orbitales atomiques. On rapproche les deux atomes. Pour déterminer les fonctions d'ondes électroniques on procède à des combinaisons d'orbitales atomiques, et on forme des orbitales moléculaires qui sont des états à deux électrons.

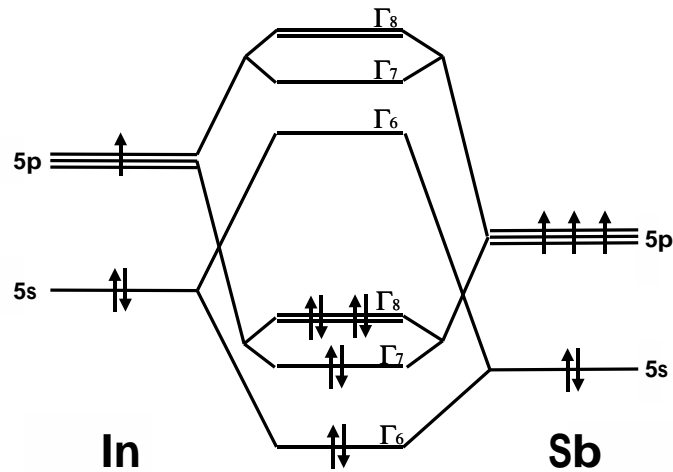


Figure I.1 Formation des orbitales moléculaire de l'InSb à partir des orbitales atomiques d'In et de Sb. Certains niveaux voient leur énergies diminuer (orbitales liantes) alors que d'autre la voient augmenter (orbitales antiliantes).

Cette démarche, est illustrée par la figure I.1. Elle correspond à la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) pour effectuer le calcul des bandes d'énergie. L'interaction des atomes se traduit par une perturbation des niveaux d'énergie électroniques via ce que l'on appelle une intégrale de transfert qui est associée au déplacement d'énergie des niveaux atomiques. Les orbitales moléculaires liantes sont des niveaux dont l'énergie est abaissée, et les orbitales moléculaires antiliantes sont des états dont l'énergie est augmentée.

Dans un cristal, les fonctions d'ondes électroniques sont des combinaisons d'orbitales d'un grand nombre d'atomes plus ou moins éloignés les uns des autres. Les intégrales de transfert entre atomes non premiers voisins sont d'amplitude faible. L'interaction entre l'ensemble des atomes va entraîner un très grand nombre de faibles levées de dégénérescence des orbitales moléculaires issues des premiers voisins, et constituer ainsi un continuum que l'on nomme bande d'énergie.

Le taux d'occupation des états électroniques est fixé à l'équilibre par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{\exp \frac{(E-E_f)}{k_B T} + 1} \quad (\text{I.1})$$

où E est l'énergie du niveau considéré, E_f le niveau de Fermi, T la température et k_B la constante de Boltzmann.

Dans un semiconducteur, le niveau de Fermi se trouve dans une bande d'énergie interdite séparant la bande de valence d'énergie plus faible et la bande de conduction d'énergie plus grande. L'énergie séparant un état occupé d'un état libre est au moins égale à la largeur de la bande interdite que l'on appelle le gap. A l'inverse d'un isolant, la valeur du gap est d'une énergie modérée dans un semiconducteur, 1.5 eV par exemple pour du silicium.

Dans un cristal parfait, on peut considérer que ses dimensions sont infinies devant les dimensions de la maille. Un moyen simple de s'affranchir des effets de bords du cristal est de considérer des conditions aux limites périodiques (hypothèse de Born Von Karman). L'état d'un électron dans ce milieu périodique est représenté par une fonction d'onde délocalisée dont la forme générale est donnée par le théorème de Bloch :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I.2})$$

n est l'indice de bande et $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction ayant la périodicité du réseau cristallin. Cette fonction n'est pas connue en dehors du centre de la zone de Brillouin en $\vec{k} = 0$ (point Γ) pour lequel on connaît les propriétés de symétrie du cristal.

Détermination de la structure électronique

La connaissance de l'énergie des électrons en fonction de la valeur de leur vecteur d'onde $E(\vec{k})$ définit la structure de bande électronique d'un cristal. Cela est particulièrement utile lorsque l'on veut évaluer les amplitudes des différents mécanismes impliqués dans l'interaction de la lumière avec un semiconducteur. En effet, la structure de bande détermine les propriétés optiques du semiconducteur.

Il existe différentes méthodes pour déterminer la structure de bande.

La méthodes des pseudo-potentiels repose sur la ressemblance entre les bandes d'énergie d'un semiconducteur et l'énergie d'un électron libre. Dans le cristal, les états électroniques sont essentiellement les états de l'électron libre, qui sont perturbés par la nature périodique du cristal. Les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur sont utilisées pour déterminer les états électroniques. L'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel du cristal sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudo-potentiel. Ce qui revient à extraire du potentiel cristallin la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudo-potentiel résultant est lentement variable et se prête bien à une approche par une méthode de perturbation [RC76].

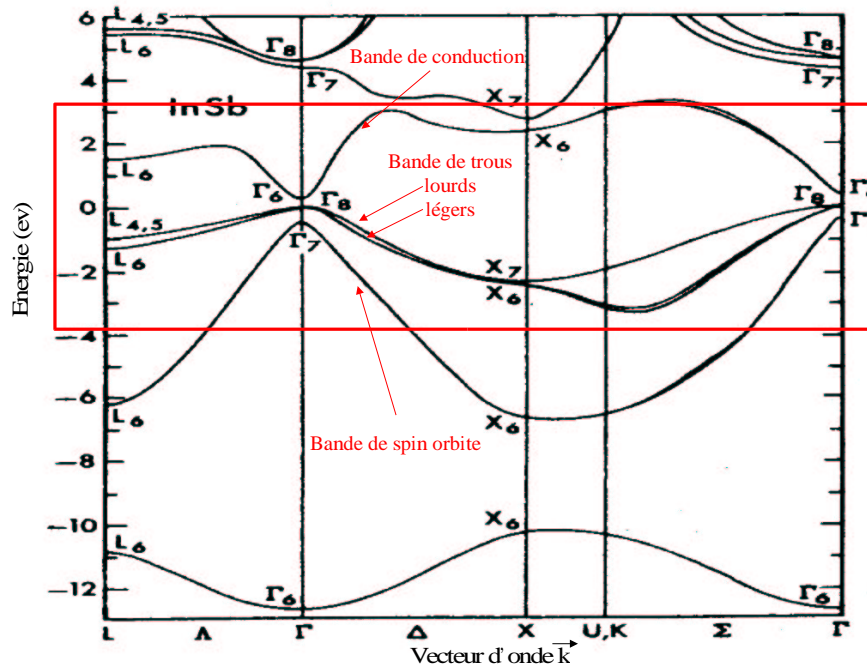


Figure I.2 Structure de bande de l'InSb obtenue par la méthode du pseudo-potentiel (publiée par Harrison [Har81]).

Le résultat du calcul de la structure de bande de l'InSb par cette méthode correspond à la figure I.2 [Har81].

Nous avons déjà parlé de la **méthode LCAO**. Elle repose sur l'idée inverse : les états électroniques dans le cristal sont essentiellement des états atomiques, qui sont perturbés par la nature périodique du cristal. Le couplage décroît lorsque la distance entre atomes augmente, et on limite le nombre de termes pris en compte. On parle d'approximation liaisons fortes (tight binding) lorsqu'on restreint le calcul aux couplages entre plus proches voisins. De plus, dans la méthode LCAO, on se limite en général à une orbitale atomique s et trois orbitales atomiques p . Ces approximations sont compensées par un ajustement des paramètres de calculs aux données expérimentales, ou bien par des calculs théoriques directs de ces paramètres [Cib98].

On observe sur le diagramme de la figure I.2 que l'InSb est un semiconducteur à gap direct. Sa structure de bande est similaire à celle de l'AsGa, mais son gap est très faible : 180 meV à 300 K. L'organisation de la bande de valence est similaire à celle du germanium pour lequel il existe trois bandes : trous lourds, trous légers et bande de spin orbite.

On peut définir des masses effectives pour les électrons en centre de zone du fait de la dépendance quadratique en k de l'énergie. On introduit les masses effectives

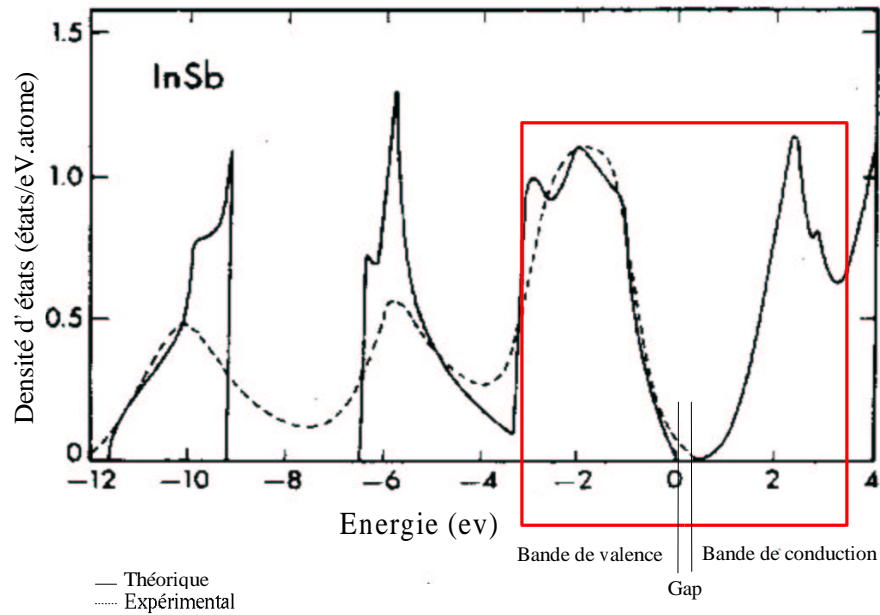


Figure I.3 Densité d'états de l'InSb obtenue par la méthode du pseudo-potentiel (publiée par Harrison [Har81]).

électroniques de la bande de conduction m_c , de la bande de trous lourds m_{hh} , de trous légers m_{lh} et de la bande de spin orbite m_{so} .

Le nombre d'états N disponibles dans une bande d'énergie est donné par :

$$N = g(k).V_k = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k^3 \quad (\text{I.3})$$

avec $g(k)$ la densité d'états dans l'espace réciproque qui s'obtient à partir des courbes de dispersion et V_k le volume correspondant. La densité d'état est la suivante :

$$dN = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \quad (\text{I.4})$$

La densité d'états électroniques de l'InSb en fonction de l'énergie des électrons obtenue avec la méthode du pseudo-potentiel est présentée sur la figure I.3 [Har81].

Prise en compte de la non parabolicité

Dans l'InSb, l'approximation parabolique de la structure de bande n'est rapidement plus valable lorsque l'on s'éloigne du centre de zone. La non parabolicité de la structure de bande peut être prise en compte en ajoutant des termes non quadratiques

à la dépendance quadratique en k de l'énergie, notamment pour la bande de conduction [Kan66] [CV68] [GR75]. On utilise la relation suivante pour les énergies :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e m_\Gamma} = E (1 + \alpha_b E + \beta_b E^2) \quad (\text{I.5})$$

ou m_Γ est la masse effective au centre de zone. A partir de l'expression des bandes d'énergies électroniques on peut calculer les paramètres α_b et β_b . Par exemple, pour la bande de conduction de l'InSb $\alpha_b = 5,4 \text{ eV}^{-1}$ et $\beta_b = 0,7 \text{ eV}^{-2}$.

La densité d'états s'écrit maintenant :

$$dN = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E(1 + \alpha_b E + \beta_b E^2)} (1 + 2\alpha_b E + 3\beta_b E^2) dE \quad (\text{I.6})$$

La masse effective des différents porteurs varie maintenant en fonction de l'énergie et s'écrit :

$$m = m_\Gamma (1 + 2\alpha_b E + 3\beta_b E^2) \quad (\text{I.7})$$

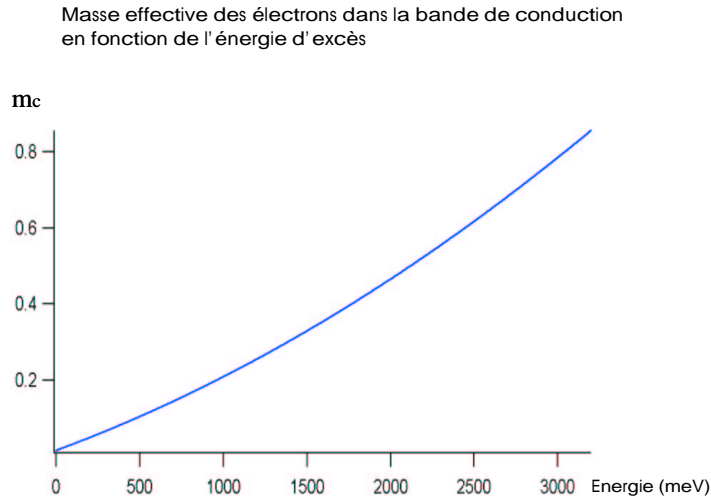


Figure I.4 Variation de la masse effective des électrons dans la bande de conduction pour l'InSb.

Un exemple d'évolution de la valeur de la masse effective des électrons en fonction de l'énergie d'excès dans la bande de conduction de l'InSb est représenté sur la figure I.4 à l'aide des paramètres donnés ci-dessus.

ANNEXE II

Propriétés des échantillons semiconducteurs

Dans cette thèse nous avons utilisé presque exclusivement des échantillons d'antimoniure d'indium. Cette annexe regroupe l'ensemble des propriétés de cet échantillon qui ont été utilisées pour réaliser les estimations et les modélisations numériques. Nous avons également indiqué les principales caractéristiques du tellure de cadmium qui a été utilisé pour une série d'expériences sur des couches minces (cf. section 5.3.4).

II.1 PROPRIÉTÉS DE L'ANTIMONIURE D'INDIUM (INSB)

Lors de l'interaction de la lumière infrarouge avec l'InSb, seuls les électrons situés dans le dernier niveau d'énergie participent aux propriétés du solide. L'atome d'indium ($Z = 49$) compte trois électrons sur son niveau périphérique ($4d^{10}5s^25p^1$) et l'atome d'antimoine cinq ($4d^{10}5s^25p^3$). La différence d'électronégativité entre les deux atomes est faible. La liaison entre In et Sb est quasi-covalente, avec un faible transfert d'électrons vers Sb.

Les huit électrons disponibles permettent de former quatre liaisons. Le cristal d'antimoniure d'indium présente une configuration géométrique de type zinc-blende comme tous les composés III-V. Le réseau se décompose en deux sous réseaux cubique faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale de

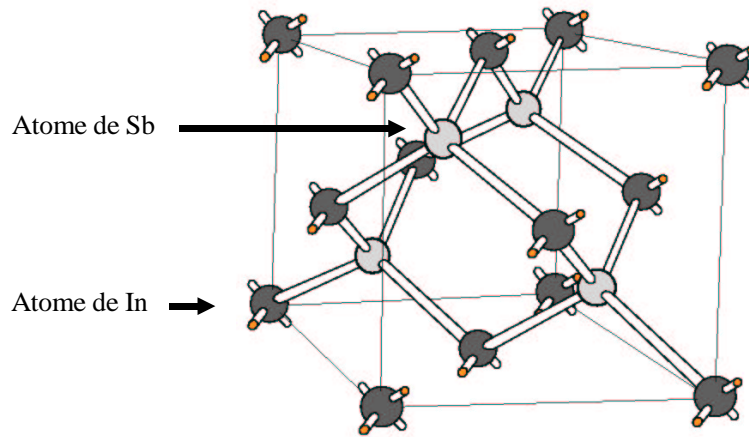


Figure II.1 Structure cristalline de l'antimoniure d'indium.

la maille cubique. Celle-ci est représentée sur la figure II.1. L'InSb comme tout les composés III-V ne possède pas de centre de symétrie (caractère piézoélectrique).

L'ensemble des propriétés de l'InSb utilisées lors de nos calculs est présenté dans le tableau II.1 [ebOM91] [Sem91] [oP72] [HRI61] [WB63] [Ins02] :

Propriétés électronique de l'InSb

Un schéma résumant les principales caractéristiques de la structure de bande de l'InSb est présenté sur la figure II.2. Les propriétés électroniques de l'InSb sont indiquées dans la table II.2 [Sem91]. Elles ont été mesurées dans des régimes à basse densité de porteurs et à l'équilibre thermodynamique. On peut aussi se reporter aux figures I.2 et I.3 qui indiquent respectivement la structure de bande électronique et la densité d'états de l'InSb obtenues par la méthode du pseudo-potentiel.

En centre de zone la structure de bande possède une symétrie sphérique. La bande de conduction possède un grand rayon de courbure qui se manifeste par une masse effective faible pour les électrons. En conséquence, un faible nombre d'électrons rempli la bande de conduction jusqu'à un niveau élevé.

Lors de l'absorption de l'énergie laser par le cristal, des porteurs sont injectés loin du centre de zone, car l'énergie des photons utilisés dans les expériences de cette thèse (1,55 eV) est bien supérieure au gap (180 meV). Dans ces conditions l'approximation parabolique n'est plus valide. Le rayon de courbure de la bande de conduction décroît

Propriétés générales	
Paramètre de la maille cubique	$a = 6.479 \text{ \AA}$
Densité	$\rho = 5,77 \text{ g.cm}^{-3}$
Propriétés thermiques	
Constante de conduction	$K = 18 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Chaleur spécifique du réseau	$C_i = 1,08 \times 10^6 \text{ JK}^{-1}\text{m}^{-3}$
Chaleur spécifique électronique	$A_{elec} = 3,67 \times 10^2 \text{ JK}^{-2}\text{m}^{-3}$
Coefficient d'expansion linéaire	$\beta_{el} = 5,37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Température de Debye	$T_d = 160 \text{ K}$
Température de Fusion	$T_f = 800 \text{ K}$
Propriétés mécaniques	
Vitesse du son selon la direction [111]	$v_s = 3,38 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$
Coefficient de Poisson	$\nu = 0,35$
Module de compression	$B = 4,56 \times 10^{10} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$
Propriétés optiques (à 800 nm)	
Constante diélectrique	$\epsilon_f = 20,8 + 4,9i$
Coefficient de réflexion	$R = 0,418$
Permittivité statique	$\epsilon_s = 16,8$
Permittivité haute fréquences	$\epsilon_\infty = 15,7$
Coefficient d'absorption linéaire	$\alpha = 8,36 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$

Table II.1 Caractéristiques de l'InSb

Structure de bande de l'InSb à 300 K

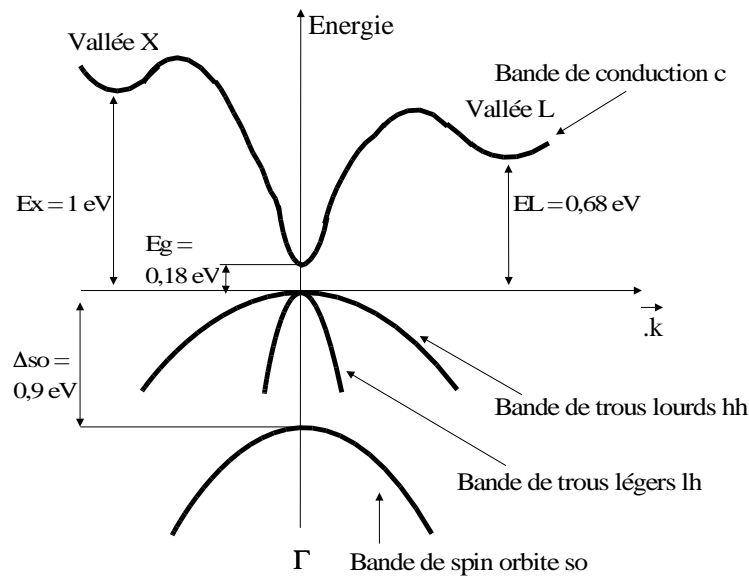


Figure II.2 Schéma de la structure de bande de l'InSb.

Propriétés électroniques de l'InSb à 300K	
Gap	$E_g = 0,18 \text{ eV}$
Décalage de la bande spin orbite	$\Delta_{so} = 0,8 \text{ eV}$
Masse optique (masse réduite)	$m_{opt} = 0,015$
Masse effective des électrons dans la bande de conduction	$m_c = 0,014$
Masse effective des trous dans la bande de trous lourds	$m_{hh} = 0,43$
Masse effective des trous dans la bande de trous légers	$m_{lh} = 0,015$
Masse effective des trous dans la bande de trous légers	$m_{so} = 0,19$
Mobilité électronique	$\mu_e = 7,7 \times 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Mobilité des trous	$\mu_h = 850 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

Table II.2 Caractéristiques électroniques de l'InSb

rapidement et il devient fortement non parabolique. En particulier, la valeur des masses effectives n'est plus valable, elle varie en fonction de l'énergie des porteurs (voir la figure I.4).

Comparaison de la densité d'états accessible avec le nombre total d'états dans la bande de conduction et la bande de valence

Le nombre d'états disponibles dans les différentes bandes détermine la manière dont sature l'absorption durant l'excitation laser. Nous avons reporté dans la table II.3 le nombre total d'états par atomes pour la bande de conduction et la bande de valence. Nous avons également estimé le nombre d'états accessible lorsque l'on prend en compte l'absorption à un et deux photons dans le cas de l'approximation parabolique (masse basse densité) et en prenant en compte la non parabolicité de l'InSb (masse variable).

Nombre d'états par atome
bande de conduction : $5,87 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bande de valence : $1,76 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$
Nombre d'états accessibles (masse basse densité)
bande de conduction : $5,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bande de valence hh : $1,8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, hl : $6,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, so : $8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Nombre d'états accessibles (masse variable)
bande de conduction : $1,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bande de valence hh : $6,7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, hl : $1,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, so : $6,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

Table II.3 Evaluation du nombre d'états disponibles

Dans nos conditions expérimentales, on peut considérer que l'ensemble des états par atomes sont accessibles puisque les électrons sont fortement excités. Le nombre d'états disponibles dans la bande de conduction est alors $N_c = 5,87 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

II.2 PROPRIÉTÉS DU TELLURE DE CADMIUM (CDTE)

Le CdTe est un semiconducteur II-VI dont les propriétés cristallographiques sont proches de celles de l'InSb. Il possède une structure de type zinc-blende, et l'angle de diffraction sur les plans atomiques (111) est quasiment identique à celui de l'InSb. Les caractéristiques du CdTe sont précisées dans la table II.4 [KDGS97] [Pro].

Paramètre de la maille cubique	$a = 6,481 \text{ \AA}$
Distance inter-réticulaire (111)	$d_{111} = 3,741 \text{ \AA}$
Angle de Bragg (111)	$\theta_B(111) = 72,3^\circ$
Densité	$\rho = 5,855 \text{ g.cm}^{-3}$
Température de fusion	$T_f = 1390 \text{ K}$
Constante diélectrique	$\epsilon = 9,5 + 0,36i$
Coefficient de réflexion	$R = 0,26$
Profondeur de pénétration (800 nm)	175 nm
Profondeur de pénétration (7,13 \AA)	498 nm
Gap	1,5 eV

Table II.4 Caractéristiques du CdTe

La structure de bande du CdTe est assez différente de celle de l'InSb et les propriétés optiques et électroniques du CdTe sont plus proches de celles de l'AsGa. En particulier le gap est beaucoup plus grand : 1,5 eV.

ANNEXE III

Expériences de spectroscopie visible sur l'InSb

Introduction

Nous allons décrire dans cette annexe la méthode utilisée pour déterminer les paramètres nécessaires aux simulations présentées dans la section 3.5.2. Une fois ces paramètres déterminés, le seuil de déclenchement de la fusion non thermique et l'épaisseur de la couche liquide sont déduits à partir des profils de la densité électronique dans l'échantillon pour différentes fluences d'excitation. L'évolution temporelle de la chute du signal X diffracté en fonction du retard suivant l'excitation laser est simulée simplement à l'aide du profil de la densité électronique dans l'échantillon (cf. partie 5.4).

III.1 PRÉSENTATION DES EXPÉRIENCES DE SPECTROSCOPIE OPTIQUE

A Expérience de type pompe-sonde (excitation laser et sonde infrarouge)

Ces expériences de spectroscopie optique sont similaires à celles qui ont été effectuées avec des échantillons de silicium par Sokolowski-Titen et al. [STvdL00].

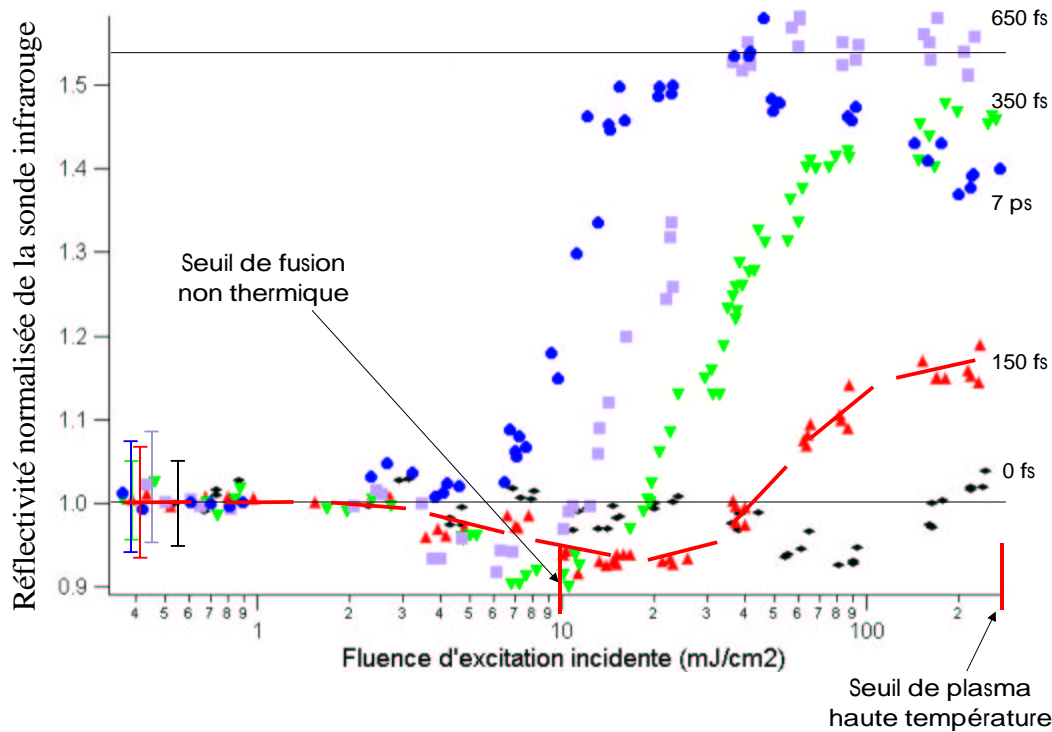


Figure III.1 Réflectivité normalisée de la sonde infrarouge en fonction de la fluence d'excitation laser pour des retards Δt de 0 fs, 150 fs, 350 fs, 650 fs et 7 ps entre le faisceau pompe et la sonde infrarouge. Nous avons représenté pour un retard de 150 fs un guide visuel en traits discontinus. Le seuil de plasma haute température, déterminé à la section 5.2.2, est indiqué afin de montrer qu'un tel mécanisme n'est pas responsable de l'évolution de la réflectivité des échantillons.

La figure III.1 montre l'évolution de la réflectivité normalisée de la sonde infrarouge en fonction de la fluence de l'excitation laser incidente pour plusieurs retards Δt (fixés à 0 fs, 150 fs, 350 fs, 650 fs et 7 ps) entre le faisceau pompe et la sonde infrarouge.

Les contraintes expérimentales ne nous ont pas permis de travailler à haut taux de répétition. Ainsi, les barres d'erreurs de ces courbes sont de l'ordre de 10%, ce qui est relativement important pour des expériences de spectroscopie optique ultrarapide.

La réflectivité normalisée pour un retard $\Delta t = 0$ fs varie peu en fonction de la fluence d'excitation. Sa valeur est constante et égale à l'unité jusqu'à une fluence de 40 mJ.cm^{-2} . Une diminution de 5% (pour une fluence de 80 mJ.cm^{-2}) est suivie par un retour à une valeur proche de l'unité pour une fluence d'excitation de 180 mJ.cm^{-2} .

Pour les autres retards (sauf $\Delta t = 7$ ps) on observe l'évolution suivante de la réflectivité normalisée : sa valeur est tout d'abord constante et égale à l'unité ; en-

suite pour une fluence d'excitation supérieure à quelques mJ.cm^{-2} il se produit une diminution inférieure à 10% qui est suivie par une augmentation brutale (plus de 50% pour $\Delta t = 650$ fs) ; enfin une saturation de la valeur de la réflectivité est observée pour des fluences d'excitation supérieures à 150 mJ.cm^{-2} .

Pour un retard $\Delta t = 7$ ps, on observe une augmentation importante de la réflectivité (sans diminution préalable) pour une fluence d'excitation croissante. Pour une fluence d'excitation supérieure à 30 mJ.cm^{-2} la réflectivité diminue progressivement de 10%.

L'évolution de la réflectivité en fonction de la fluence d'excitation peut être expliquée par plusieurs processus :

- Augmentation de la densité électronique de porteurs libres qui peut être simulée par le modèle de Drude.
- Transition de phase solide/liquide qui se traduit par une augmentation importante de la réflectivité (la valeur de la réflectivité normalisée R doit se rapprocher de celle de l'InSb liquide qui est de l'ordre de $R = 1,5$).

La réflectivité de l'échantillon peut être simulée uniquement avec le modèle de Drude pour un retard $\Delta t = 150$ fs, car la création du plasma électron-trou est complète et celui-ci ne s'est pas encore relaxé. De plus, ce retard est insuffisant pour que le mécanisme de fusion non thermique ait un rôle prédominant¹.

Une fluence d'excitation croissante provoque une augmentation de la densité électronique. Pour un tel retard, l'évolution de la réflectivité en fonction de la fluence d'excitation présente un comportement similaire à la courbe théorique de la figure 3.9, qui correspond à l'évolution de la réflectivité en fonction de la densité électronique dans le cas où seul la réponse des porteurs libre est prise en compte.

Dans la suite de cette partie, nous utiliserons la courbe correspondant à un retard $\Delta t = 150$ fs pour simuler la phase d'excitation

B Expérience avec un unique faisceau d'excitation laser infrarouge

La figure III.2 montre l'évolution de la réflectivité du faisceau pompe infrarouge en fonction de sa propre fluence d'excitation. La réflectivité du faisceau d'excitation diminue de 5%, puis augmente de 20%.

Pour chaque fluence d'excitation la réflectivité du faisceau laser est une valeur moyenne qui représente l'évolution de la réflectivité de l'échantillon durant l'excitation par l'impulsion laser.

Le modèle de Drude peut donc être utilisé pour analyser ces résultats. On peut remarquer qu'elle est similaire à la courbe obtenue dans l'expérience de type pompe-

¹Les propriétés optiques de l'échantillon sont dominées par l'effet de la forte excitation électronique pour une fluence laser située en dessous du seuil de fusion non thermique, ou pour un retard inférieur à la durée du mécanisme de fusion non thermique.

sonde pour un retard $\Delta t = 150$ fs (cf. figure III.1) que nous utiliserons également pour déterminer les paramètres de la modélisation.

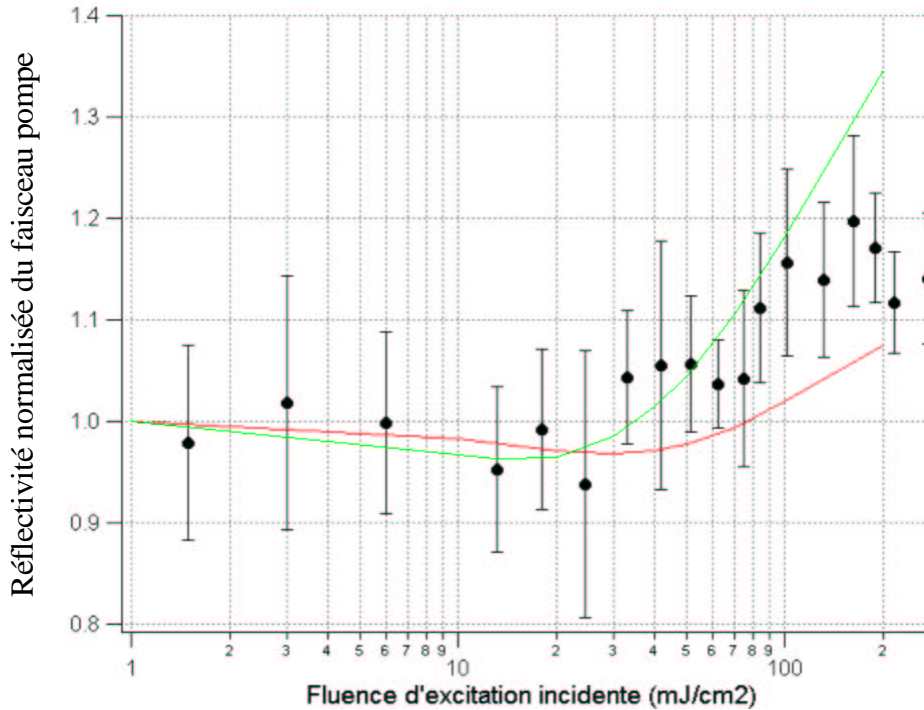


Figure III.2 Réflectivité du faisceau d'excitation en fonction de sa propre fluence dans une expérience avec un faisceau unique. Comparaison des courbes numériques (en traits continus) et des points expérimentaux.

III.2 DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DE LA MODÉLISATION

Les paramètres de la modélisation à déterminer sont :

- La constante de relaxation de Drude.
- La masse optique.

Evaluation de la constante de relaxation de Drude

Le minimum de réflectivité que nous pouvons observer sur la courbe de la figure III.1 pour un retard $\Delta t = 150$ fs suivant l'excitation infrarouge nous permet de

déterminer la constante de relaxation de Drude en utilisant la courbe théorique 3.10 (cf. section 3.5.2).

On trouve une constante de relaxation de Drude $\tau = 8 \pm 0,7 \cdot 10^{-16}$ s. Cette valeur est proche de 10^{-15} s, ce qui semble signifier que ce temps caractéristique est fixé par les collisions porteurs/porteurs [HCB⁺84].

Dans nos calculs nous considérons que la valeur de τ est une constante, mais il s'agit d'une approximation ; en effet, celle-ci dépend de la densité électronique, elle varie donc en fonction du retard et de la fluence d'excitation.

Evaluation de la masse optique

Pour estimer quelle est la valeur de la masse optique, nous avons utilisé deux méthodes :

- Dans la première méthode, nous considérons le rapport de la densité électronique N_{eh} par la masse optique m_{opt} et la fluence d'excitation F en fonction de la fluence d'excitation laser, c'est à dire la relation suivante :

$$\frac{N_{eh}}{m_{opt} \cdot F} = f(F) \quad (\text{III.1})$$

L'objectif est de comparer la relation III.1 obtenue de manière théorique et expérimentale.

Nous pouvons obtenir simplement l'expression numérique à partir de l'équation 3.22, en ignorant la variation spatiale des propriétés optiques de l'échantillon . La courbe expérimentale est déterminée à l'aide des courbes de la figure III.1 et 3.9. Ce modèle permet également de calculer la valeur de β le coefficient d'absorption à deux photons.

- La seconde méthode consiste à utiliser la modélisation présentée dans la section 3.5.2 pour simuler la courbe de la figure III.1 pour un retard de 150 fs. La valeur de la masse optique est déterminée en ajustant celle-ci afin de simuler correctement la courbe expérimentale.

A Détermination de la masse optique à partir de la relation III.1

i Détermination de l'expression numérique de la relation III.1

L'expression numérique de la relation III.1 est déterminée à partir de l'équation 3.22. Celle-ci peut être intégrée si on considère que l'impulsion laser incidente possède un profil temporel gaussien du type $I_o \exp\left(\frac{-t}{\tau_{laser}}\right)^2$. La densité électronique en fonction de la fluence d'excitation est alors donnée par l'expression suivante :

$$N_{eh} = \frac{F}{\hbar\omega} \left(\alpha + \frac{\beta F}{2\sqrt{2\pi}\tau_{laser}} \right) \quad (\text{III.2})$$

où on considère la relation suivante : $F = \sqrt{\pi}\tau_{laser}I$ (où τ_{laser} est la durée de l'impulsion laser) pour relier la fluence d'excitation F et l'intensité laser I .

L'expression III.2 ne prend pas en compte les variations spatiales des propriétés optiques (contrairement au modèle présenté dans la section 3.5.2), et ne permet pas de déterminer l'évolution de la densité électronique en fonction de la profondeur de l'échantillon. La valeur de la densité électronique calculée ici correspond à la valeur à la surface de l'échantillon.

Pour obtenir l'expression numérique de la relation III.1, il suffit de diviser les deux membres de l'équation III.2 par la fluence d'excitation laser et par la masse optique. On obtient ainsi l'équation suivante :

$$\frac{N_{eh}}{m_{opt}F} = \frac{\alpha}{m_{opt}\hbar\omega} + \frac{\beta F}{2\sqrt{2\pi}m_{opt}\tau_{laser}\hbar\omega} \quad (\text{III.3})$$

L'intérêt de cette nouvelle équation est qu'elle permet de déterminer la masse optique m_{opt} , puis le coefficient d'absorption à deux photons β simplement par un ajustement numérique linéaire (la masse optique est déterminée par l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées et le coefficient β par la pente de la droite).

ii Détermination de la courbe expérimentale représentant la relation III.1

La figure III.3 présente la courbe expérimentale qui décrit la relation III.1 pour un retard $\Delta t = 150$ fs. Celle-ci est construite à partir de la figure III.1 pour un retard de 150 fs et de la courbe théorique de la figure 3.9 (évolution de la réflectivité en fonction de la densité électronique divisée par la masse optique dans le cas où les propriétés optiques de l'échantillon sont dictées par le modèle de Drude). Ces deux courbes permettent d'obtenir l'évolution du rapport de la densité électronique par la masse optique en fonction de la fluence d'excitation laser au moyen d'une composition de fonction. Ensuite, le rapport de la densité électronique par la masse optique est divisé par la fluence d'excitation ce qui permet d'obtenir la courbe de la figure III.3. On peut s'apercevoir que les barres d'erreur sont importantes. Elles sont maximales pour des fluences d'excitation inférieures à 5 mJ.cm^{-2} : jusqu'à 50% en valeur relative.

Nous pouvons clairement observer sur la figure III.3 un changement de régime pour une fluence absorbée supérieure à 6 mJ.cm^{-2} . Cette fluence d'excitation correspond justement à la fluence seuil F_s déterminée par spectroscopie X pour le déclenchement du mécanisme de fusion non thermique. L'ajustement linéaire doit être effectué pour une fluence d'excitation inférieure à 6 mJ.cm^{-2} , car l'équation III.2 ne prend

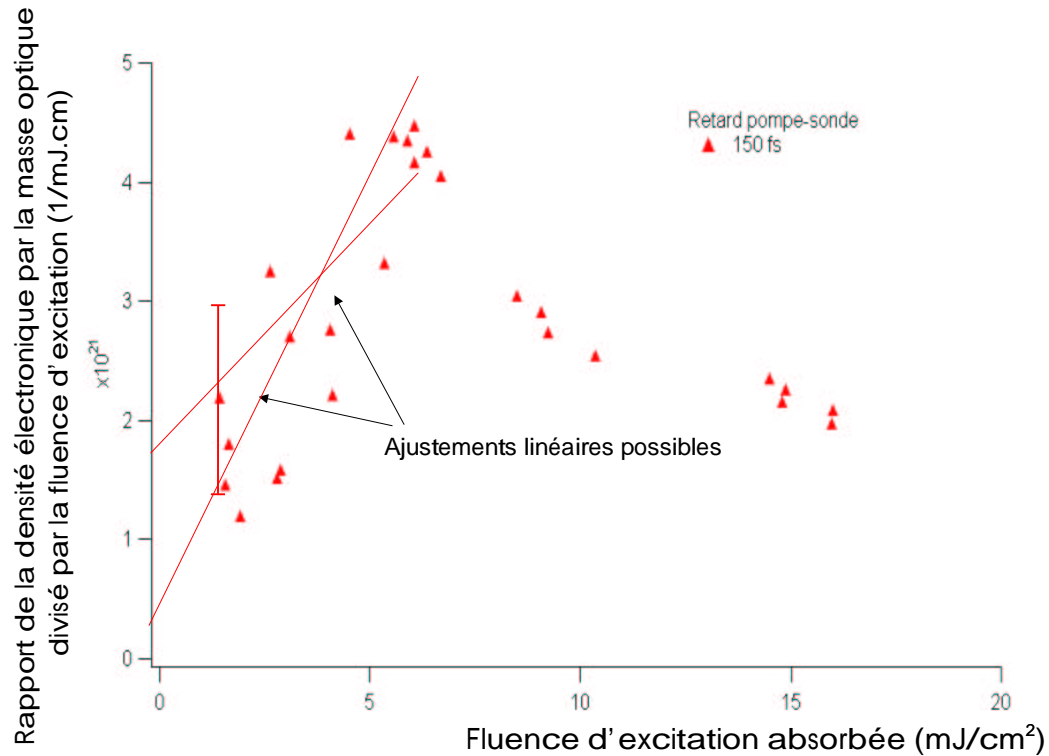


Figure III.3 Représentation expérimentale de l'expression III.1.

pas en compte ce mécanisme, ni la saturation de l'absorption par la diminution du nombre d'états disponibles, qui deviennent importants pour des fluences d'excitation supérieures à ce seuil.

Il s'avère impossible d'effectuer un ajustement linéaire précis de la courbe III.3 à cause de l'importance des barres d'erreur (nous avons indiqué sur cette figure les deux droites extrêmes qui restent dans la limite des barres d'erreurs). La masse optique obtenue est comprise entre 0,3 et 1,3 ; l'erreur sur sa détermination est donc de 100%.

B Seconde méthode de détermination de la masse optique : simulation de l'évolution de la réflectivité de la sonde infrarouge en fonction de la fluence d'excitation

On calcule avec le modèle présenté dans la section 3.5.2 l'évolution de la réflectivité de la sonde infrarouge en fonction de la fluence d'excitation laser, et on ajuste la courbe théorique ainsi obtenue à la courbe expérimentale de la figure III.1 pour le retard $\Delta t = 150$ fs en modifiant la valeur de la masse optique.

Pour effectuer le calcul on utilise la valeur de la constante de relaxation de Drude trouvée au début de cette partie : $\tau = 8.10^{-16}$ s, et le coefficient d'absorption à deux

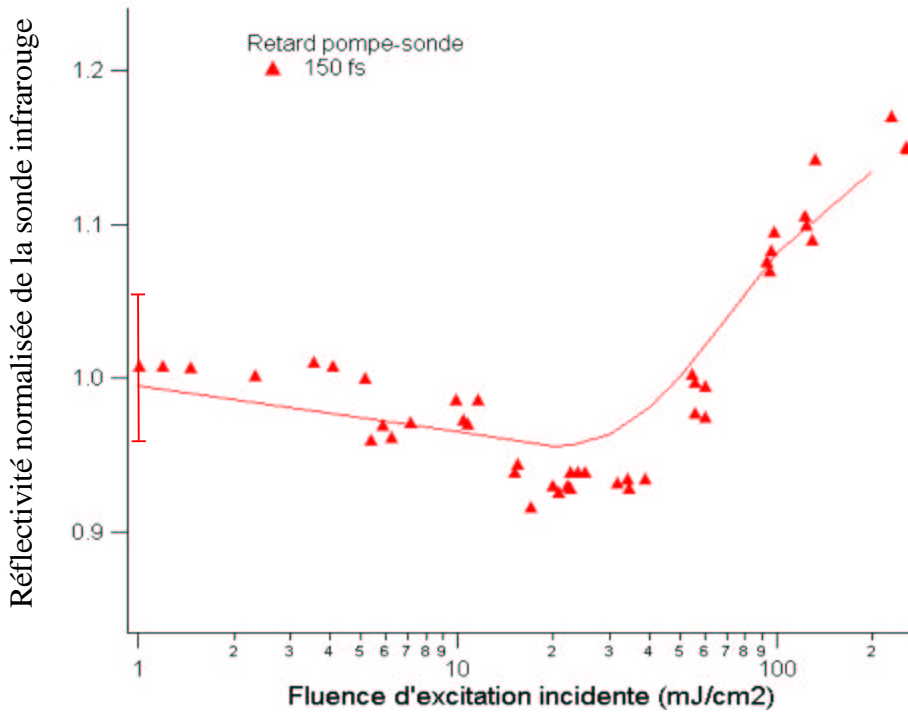


Figure III.4 Réflectivité de la sonde infrarouge en fonction de la fluence d'excitation dans une expérience pompe-sonde. Comparaison de la courbe numérique obtenue à l'aide du modèle de Drude ($\tau = 8.10^{-16}$ s, $m_{opt} = 0,6 \pm 1$ et $\beta = 130$ cm.GW $^{-1}$) et de la courbe expérimentale pour un retard suivant l'excitation infrarouge de 150 fs.

photons $\beta = 130$ cm.GW $^{-1}$ calculé dans la section 3.5.1. On trouve que la valeur de la masse optique est $m_{opt} = 0,6 \pm 0,1$.

Les courbes expérimentale (issue de la figure III.1 pour le retard $\Delta t = 150$ fs) et théorique (en traits continus) obtenue avec notre modèle pour cette valeur de la masse optique sont représentées sur la figure III.4.

La courbe théorique simule correctement les résultats expérimentaux pour un retard de 150 fs suivant l'excitation laser. La réponse optique de l'échantillon est bien simulée par le modèle de Drude sur l'ensemble des fluences d'excitation considérées, bien qu'une large partie de celles-ci soient situées au delà du seuil de déclenchement de la fusion non thermique pour lequel l'influence de ce mécanisme peut devenir sensible.

Il est intéressant de signaler que ce modèle utilise une masse optique constante de la même manière que pour la constante de relaxation de Drude. Il s'agit d'une approximation, car la masse optique dépend également de la densité électronique, et est donc fonction du retard et de la fluence laser d'excitation. Pour une faible

densité électronique (les porteurs restent confinés en centre de zone) la valeur de la masse optique est $m_{opt} = 0,015$ [Sem91], soit plus d'un ordre de grandeurs de différence avec la valeur que nous avons trouvée. La très forte excitation électronique de l'échantillon et la structure de bande de l'InSb (fortement non parabolique dès que l'on s'éloigne du centre de zone, voir en annexe I) sont probablement à l'origine de cet écart.

Vérification de la validité des paramètres du modèle de Drude

Nous allons vérifier la validité des deux paramètres (m_{opt} et τ), que nous venons de déterminer, en effectuant une comparaison entre la courbe théorique de l'évolution de la réflectivité de l'excitation infrarouge en fonction de sa propre fluence obtenue à l'aide du modèle de la section 3.5.2, et la courbe expérimentale qui est représentée sur la figure III.2. Sur cette figure, deux courbes numériques (en traits continus) sont présentées correspondant aux paramètres limites qui permettent de simuler les courbes expérimentales. On obtient ainsi : $m_{opt} = 0,5 \pm 0,16$ et $\tau = 7,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-16}$ s.

Les valeurs des paramètres (masse optique et constante de relaxation de Drude) trouvées avec les deux types d'expériences sont similaires, ce qui confirme nos estimations.

Valeur des paramètres utilisés pour les simulations

Les paramètres utilisés dans la suite de ce manuscrit pour modéliser l'interaction laser/semiconducteur, et calculer les profils de densité électronique et le champ électromagnétique dans l'échantillon sont résumés dans la table III.1 :

Constante de relaxation de Drude τ	$\tau = 8 \cdot 10^{-16}$ s
Masse optique	$m_{opt} = 0,5$
Coefficient d'absorption à deux photons	$\beta = 130$ cm.GW ⁻¹

Table III.1 Paramètres utilisés pour effectuer les calculs de la modélisation.

Bibliographie

- [ABD01] R. E. Allen, A. Burzo, and T. Dumitrica. Femtosecond-scale response of semiconductors to laser pulses. In *Proceedings of SPIE Conference on Ultrafast Phenomena in Semiconductors (San Jose)*, 2001.
- [ACS84] R. A. Abram, G. N. Childs, and P. A. Saunderson. Band gap narrowing due to many-body effects in silicon and gallium arsenide. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 17, 1984.
- [AKP74] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 39(2) :375, 1974.
- [AM76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state Physics*. Holt-Saunders, 1976.
- [Aut01] A. Authier. *Dynamical theory of X-ray diffraction*. Oxford Science Publications, 2001.
- [BA82] R. Biswas and V. Ambegaokar. Phonon spectrum of a model of electronically excited silicon. *Phys. Rev. B*, 26(4) :1980, 1982.
- [Bas98] S. Bastiani. *Etude et optimisation de l'émission X d'un plasma créé par une impulsion laser ultra-courte*. PhD thesis, École Polytechnique, 1998.
- [BL58] A. R. Beattie and P. T. Landsberg. Auger effect in semiconductors. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 249(16), 1958.
- [BRG⁺97] S. Bastiani, A. Rousse, J. P. Geindre, P. Audebert, C. Quoiix, G. Hamoniaux, A. Antonetti, and J. C. Gauthier. Experimental study of the interaction of subpicosecond laser pulses with solid targets of varying initial scale lengths. *Phys. Rev. E*, 56(6) :7179, 1997.
- [Ca01] M. Cornacchia and al. A sub-picosecond photon pulse facility for slac. Technical Report SLAC-PUB-8950, Stanford Linear Accelerator Center, 2001.
- [Cam98] F. X. Camescasse. *Etude femtoseconde de la relaxation des électrons dans les semiconducteurs en régime non-markovien*. PhD thesis, École Polytechnique, 1998.

- [CB82] M. Combescot and J. Bok. Instability of the electron-hole plasma in silicon. *Phys. Rev. Letter*, 48(20) :1413, 1982.
- [CBV+95] V. Chazapis, H. A. Blom, K. L. Vodopyanov, A. G. Norman, and C. C. Phillips. Midinfrared picosecond spectroscopy studies of auger recombination in insb. *Phys. Rev. B*, 52(4) :2516, 1995.
- [Cib98] J. Cibert. *Physique des semiconducteurs*. DEA Science et structure des matériaux, DEA Matière et rayonnement (Grenoble), 1998.
- [Cou00] M.E. Couprie. Short wavelength free-electron laser sources. *C. R. Acad. Sci.*, tome 1, SérieIV(3) :329, 2000.
- [CSG+99] A. H. Chin, R. W. Schoenlein, T. E. Glover, P. Balling, W. P. Leemans, and C. V. Shank. Ultrafast structural dynamics in insb probed by time resolved x ray diffraction. *Phys. Rev. Letter*, 83(2), 1999.
- [CV68] E. M. Conwell and M. O. Vassell. High-field transport in n-type gaas. *Physical Review*, 166(1) :797, 1968.
- [Den57] N. G. Denisov. On a singularity of the field of an electromagnetic wave propagated in an inhomogeneous plasma. *Sov. Phys. JETP*, 4(4) :544, 1957.
- [Dor99] C. Dorrer. *Caractérisation et modulation d'impulsions laser femtoseconde*. PhD thesis, École Polytechnique, 1999.
- [DS86] M. C. Downer and C. V. Shank. Ultrafast heating of silicon on sapphire by femtosecond optical pulses. *Phys. Rev. Letter*, 56(7) :761, 1986.
- [Eas86] G. L. Easley. Generation of nonequilibrium electron and lattice temperatures in copper by picosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 33(4) :2144, 1986.
- [ebOM91] ed. by O. Madelung. *Semiconductors group IV elements and III-V compounds*. Data Science and Technology, Ed. in chief R. Poerschke, Springer Verlag, 1991.
- [EK78] K. Estabrook and W. L. Kruer. Properties of resonantly heated electron distributions. *Phys. Rev. Letter*, 40(1) :42, 1978.
- [FM87] A. Fourikis and G. Mahler. Quantum transport in the coupled electron-acoustic-phonon system : application to energy transport in si and ge. *Phys. Rev. B*, 36(18) :9649, 1987.
- [FMU+01a] T. Feurer, A. Morak, I. Uschmann, Ch. Ziener, H. Schwoerer, and R. Sauerbrey. An incoherent sub-picosecond x-ray source for time-resolved x-ray-diffraction experiments. *Appl. Phys. B*, 72, 2001.
- [FMU+01b] T. Feurer, A. Morak, I. Uschmann, Ch. Ziener, H. Schwoerer, Ch. Reich, P. Gibbon, E. Forster, and R. Sauerbrey. Femtosecond silicon $k\alpha$ pulses from laser-produced plasmas. *Phys. Rev. E*, 65(1) :16412, 2001.

- [fXro] Center for X-ray optics. www-cxro.lbl.com.
- [GA99] J. S. Graves and R. E. Allen. Response of gaas to fast intense laser pulse. *Phys. Rev. B*, 58, 1999.
- [Gin61] V. L. Ginzbur. *Propagation of electromagnetic waves in plasma*. Gordon and Breach, 1961.
- [GKKR88] G. G. Gromov, V. V. Kapaev, Yu. V. Kopaev, and K. V. Rudenko. Semiconductor-metal phase transition induced in insb by a strong electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP*, 67(12) :2448, 1988.
- [GR75] G. Gagliani and L. Reggiani. Non parabolicity and intrinsic carrier concentration in si and ge. *Il nuovo cimento*, 30B(2) :207, 1975.
- [GSHM95] E. N. Glezer, Y. Siegal, L. Huang, and E. Mazur. Laser induced band gap collapse in gaas. *Phys. Rev. B*, 51(11) :6959, 1995.
- [Had96] A. Hadjadj. *Etude in situ par la sonde Kelvin et l'ellipsométrie UV-visible du dopage et des interfaces dans les matériaux et les photopiles à base de silicium amorphe hydrogéné*. PhD thesis, École Polytechnique, 1996.
- [Har81] W. A. Harrison. *Electronic Structure and properties of solids*. Freeman, 1981.
- [Har01] R. Haroutunian. *Sources XUV cohérentes créées par laser femtoseconde*. PhD thesis, École Polytechnique, 2001.
- [HCB⁺84] D. Hulin, M. Combescot, J. Bok, A. Migus, J. Y. Vinet, and A. Antonetti. Energy transfert during silicon irradiation by femtosecond laser pulse. *Phys. Rev. Letter*, 52(22) :1998, 1984.
- [HCGM98] L. Huang, J. P. Callan, E. N. Glezer, and E. Mazur. Gaas under ultrafast excitation : response of the dielectric function. *Phys. Rev. Letter*, 80(1) :185, 1998.
- [Hen81] B. L. Henke. Low energy x-ray interactions : Photoionization, scattering, specular and bragg reflection. 1981.
- [HRI61] C. Hilsum and A.C. Rose-Innes. *Semiconducting III-V Compounds*. Pergamon Press, 1961.
- [HV76] V. Heine and J. A. Van Vechten. Effect of electron-hole pairs on phonon frequencies in si related to temperature dependance of band gaps. *Phys. Rev. B*, 13(4) :1622, 1976.
- [Ins02] Ioffe Physico-Technical Institute. New semiconductor materials, characteristics and properties, www.ioffe.rssi.ru/sva/nsm/semicond/insb, 2002.
- [JPD80] A. M. Johnston, C. R. Pidgeon, and J. Dempsey. Frequency dependance of two-photon absorption in insb and $\text{hg}_{1-x}\text{cd}_x\text{te}$. *Phys. Rev. B*, 22(2) :825, 1980.

- [Kan66] E. O. Kane. The $\vec{k} \cdot \vec{p}$ method. In *Semiconductors and semimetals*, volume 1. 1966.
- [KCD⁺00] J-C. Kieffer, C. Yan Chien, F. Dorchies, P. Forget, P. Gallant, Z. Jianf, and H Pépin. Ultrafast laser-based thermal x-ray sources. *C. R. Acad. Sci.*, tome 1, SérieIV(3) :297, 2000.
- [KDGS97] C. C. Kim, M. Daraselia, J. W. Garland, and S. Sivananthan. Temperature dependence of the optical properties of cdte. *Phys. Rev. B*, 56(8) :4786, 1997.
- [KER94] D. H. Kim, H. Ehrenreich, and E. Runge. Bands structure of femtosecond-laser-pulse excited gaas. *Solid State Com.*, 89(2) :119, 1994.
- [KF86] M. V. Klein and T. E. Furtak. *Optics*. John Wiley & Sons, 1986.
- [Kit83] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod Université, 1983.
- [Kli95] C. F. Klingshirn. *Semiconductors optics*. Springer, 1995.
- [KLT57] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov. Relaxation between electrons and the cristalline lattice. *Sov. Phys. JETP*, 4(2) :173, 1957.
- [Lau83] L. D. Laude. *Cohesive properties of semiconductors under laser irradiation*. NATO ASI Series, Martinus Nijhoff, 1983.
- [LCE⁺00] W. Leemans, S. Chattopadhyay, E. Esarey, A. Zholents, M. Zolotarev, A. Chin, R. Schoenlein, and C. V. Shank. Femtosecond x-ray generation through relativistic electron beam-laser interaction. *C. R. Acad. Sci.*, tome 1, SérieIV(3) :279, 2000.
- [Leb93] C. Leblanc. *Principe et réalisation d'une chaîne laser femtoseconde haute intensité basée sur le saphir dopé au titane*. PhD thesis, École Polytechnique, 1993.
- [LGC⁺93] C. Leblanc, G. Grillon, J. P. Chambaret, A. Migus, and A. Antonetti. Compact and efficient multipass ti :sapphire system for femtosecond chirped-pulse amplification at the terawatt level. *Opt. Lett.*, 18(2) :140, 1993.
- [LHL⁺98] J. Larsson, P. A. Heimann, A. M. Linderberg, P. J. Schuck, P. H. Bucksbaum, R. W. Lee, H. A. Padmore, J. S. Wark, and R. W. Falcone. Ultrafast structural changes measured by time resolved x ray diffraction. *Appl. Phys. A*, 66, 1998.
- [Liu82] J. M. Liu. Simple technique for measurements of pulsed gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters*, 7(5), 1982.
- [LKJ⁺00] A. M. Linderberg, I. Kang, S. L. Johnson, T. Missalla, P. A. Heimann, Z. Chang, J. Larsson, P. H. Bucksbaum, H. C. Kapteyn, H. A. Padmore, R. W. Lee, J. S. Wark, and R. W. Falcone. Time resolved x ray diffraction from coherent phonons during a laser induced phase transition. *Phys. Rev. Letter*, 84(1) :111, 2000.

- [LYKB81] J. M. Liu, R. Yen, H. Kurz, and N. Bloembergen. Phase transformation on and charged particle emission from a silicon crystal surface, induced by picosecond laser pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 39(9), 1981.
- [Mah86] G. D. Mahan. *Many-particle Physics*. Plenum Press, 1986.
- [Mat90] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et de composants électroniques*. Masson, 1990.
- [Mor01] T. Moreno. Manuel d'utilisation de spotx. Technical report, Caminotec, 2001.
- [MUF⁺99] T. Missalla, I. Uschmann, E. Förster, G. Jenke, and D. von der Linde. Monochromatic focusing of subpicosecond x-ray pulses in the keV range. *Rev. Sci. Instrum.*, 70(2) :1288, 1999.
- [NSC⁺97] M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Cavalleri, A. M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman. Coherent acoustic oscillations in metallic nanoparticles generated with femtosecond optical pulses. *Phys. Rev. B*, 55(20) :13424, 1997.
- [oP72] American Institute of Physics. *Handbook*. McGraw-Hill, 1972.
- [PDDS95] P. P. Pronko, S. K. Dutta, D. Du, and R. K. Singh. Thermophysical effects in laser processing of materials with picosecond and femtosecond pulses. *J. Appl. Phys.*, 78(10) :6233, 1995.
- [PK83] W. Potz and P. Kocevar. Electronic power transfer in pulsed laser excitation of polar semiconductors. *Phys. Rev. B*, 28(12) :7040, 1983.
- [Pro] CdTe Properties. www.wip.or.jp/~techno/cdte.html.
- [PWJ⁺79] C. R. Pidgeon, B. S. Wherret, A. M. Johnston, J. Dempsey, and A. Miller. Two-photon absorption in zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. Letter*, 42(26) :1785, 1979.
- [PYW89] S. R. Phillpot, S. Yip, and D. Wolf. How do crystals melt? *Comput. Phys.*, 3, 1989.
- [Rao93] D. Raoux. Introduction to synchrotron radiation and to the physics of storage rings. In *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*, HERCULES. Springer-Verlag, Les éditions de Physique, 1993.
- [RC76] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, 14(2) :556, 1976.
- [RDBa01] D. A. Reis, M. F. DeCamp, P. H. Bucksbaum, and al. Probing impulsive strain propagation with x-ray pulses. *Phys. Rev. Letter*, 86(14) :3072, 2001.
- [RGUF00] Ch. Reich, P. Gibbon, I. Uschmann, and E. Forster. Yield optimization and time structure of femtosecond laser plasma $k\alpha$ sources. *Phys. Rev. Letter*, 84(21) :4846, 2000.

- [Rou94] A. Rouse. *Génération d'électrons rapides et émission X dans l'interaction d'une impulsion laser sub-picoseconde et intense avec une cible solide*. PhD thesis, Université Paris XI, 1994.
- [Rou99] A. Rouse. Dynamique atomique à l'échelle subpicoseconde : état de l'art. In J. Phys. IV France, editor, *UVX 98*, volume 9, 1999.
- [RPJG⁺99] C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Raksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, and C. P. J. Barty. Picosecond-milliangstrom lattice dynamics measured by ultrafast x ray diffraction. *Nature*, 398, 1999.
- [RRF⁺01] A. Rouse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Förster, J-P Geindre, P. Audebert, J-C Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410, 2001.
- [RRG01] A. Rouse, C. Rischel, and J. C. Gauthier. Colloquium : Femtosecond x-ray crystallography. *Rev. Mod. Phys.*, 73(1) :17, 2001.
- [RRU⁺97] C. Rischel, A. Rouse, I. Uschmann, P-A Albouy, J-P Geindre, P. Audebert, J-C Gauthier, E. Förster, J-L Martin, and A. Antonetti. Femtosecond time-resolved x-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature*, 390, 1997.
- [RZWD90] D. H. Reitze, T. R. Zhang, Wm. M. Wood, and M. C. Downer. Two-photon spectroscopy of silicon using femtosecond pulses at above-gap frequencies. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7(1), 1990.
- [SAPF96] P. L. Silvestrelli, A. Alavi, M. Parrinello, and D. Frenkel. Ab initio molecular dynamics simulation of laser melting of silicon. *Phys. Rev. Letter*, 77(15) :3149, 1996.
- [SB92] P. Stampfli and K. H. Bennemann. Dynamical theory of the laser induced lattice instability of silicon. *Phys. Rev. B*, 46(17) :10686, 1992.
- [SB94] P. Stampfli and K. H. Bennemann. Time dependance of the laser-induced femtosecond lattice instability of si and gaas : role of longitudinal optical distortions. *Phys. Rev. B*, 49(11) :7299, 1994.
- [SCC⁺00] R. W. Schoenlein, S. Chatopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents, and M. S. Zolotarev. Generation of femtosecond pulses of synchrotron radiation. *Science*, 287, 2000.
- [SCST⁺99] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, C. Toth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. J. Barty. Detection of non thermal melting by ultrafast x ray diffraction. *Science*, 286, 1999.
- [Seb97] S. Sebban. *Lasers collisionnels X-UV à ions néonoïdes. Etude du milieu amplificateur et optimisation du pompage. Application : luminescence induite par un laser à 21.2nm*. PhD thesis, Université Paris VII, 1997.

- [See91] K. Seeger. *Semiconductor Physics. An Introduction*. Springer-Verlag, 1991.
- [Sem91] Landolt-Bornstein Semiconductors. *K. H. Hellwege (ed.)*. Springer, 1991.
- [SH96] I. L. Shumay and U. Hofer. Phase transformations of an insb surface induced by strong femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 53(23) :15878, 1996.
- [STBC⁺98] 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. Letter*, 81(1) :224, 1998.
- [STBD⁺01] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. Squier, and M. Kammler. Femtosecond x-ray measurement of ultrafast melting and large acoustic transients. *Phys. Rev. Letter*, 87(22), 2001.
- [STBdL95] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. Von der Linde. Ultrafast laser induced order-disorder transitions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 51(20) :14186, 1995.
- [STvdL00] K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon. *Phys. Rev. B*, 61(4) :2643, 2000.
- [SWS⁺91] P. Saeta, J. K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, and E. Mazur. Ultrafast electronic disordering during femtosecond laser melting of gaas. *Phys. Rev. Letter*, 67(8) :1023, 1991.
- [SYH83a] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann. Femtosecond time-resolved surface structural dynamics of optically excited silicon. *Phys. Rev. Letter*, 51, 1983.
- [SYH83b] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann. Time resolved reflectivity measurements of femtosecond optical pulse induced phase transitions in silicon. *Phys. Rev. Letter*, 50(6) :454, 1983.
- [Tak69] S. Takagi. A dynamical theory of diffraction for a distorted crystal. *Journal Phys. Soc. Jap.*, 26(5) :1239, 1969.
- [Tau64] D. Taupin. Théorie dynamique de la diffraction des rayons x par les cristaux déformés. *Bull. Soc. franc. Minér. Crist.*, 1964.
- [TGMT86] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Phys. Rev. B*, 34(6) :4129, 1986.
- [VB91] F. Vallée and F. Bogani. Coherent time-resolved investigation of lo-phonon dynamics in gaas. *Phys. Rev. B*, 43(14) :12049, 1991.
- [vD87] H. M. van Driel. Kinetics of high density plasmas generated in si by 1.06 and 0.53 μm picoseconds laser pulses. *Phys. Rev. B*, 33(15) :8166, 1987.

- [vdLSTB97] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied Surface Science*, 109, 1997.
- [VGM71] J. F. Vetelino, S. P. Gaur, and S. S. Mitra. Debye-waller factor for zinc-blende-type crystals. *Phys. Rev. B*, 5(6) :2360, 1971.
- [VTS79] J. A. Van Vechten, R. Tsu, and F. W. Saris. Nonthermal pulsed laser annealing of si : plasma annealing. *Physics letters*, 74A(6) :422, 1979.
- [WB63] Willardson and Beer. *Optical Properties of III-V Compounds*. Academic Press, 1963.
- [Wei81] M. H. Weiler. Nonparabolicity an exciton effects in two-photon absorption in zinblende semiconductors. *Solid State Communications*, 39, 1981.
- [Wri94] O. B. Wright. Ultrafast nonequilibrium stress generation in gold and silver. *Phys. Rev. B*, 49(14) :9985, 1994.
- [WTJ86] C. R. Wie, T. A. Tombrello, and T Vreeland Jr. Dynamical x-ray diffraction from non uniform crystalline films : application to x-ray rocking curve analysis. *J. Appl. Phys.*, 59(11) :3743, 1986.
- [YC96] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors : Physics and materials properties*. Springer, 1996.
- [Yof80] E. J. Yoffa. Dynamics of dense laser-induced plasmas. *Phys. Rev. B*, 21(6), 1980.
- [YvD82] J. F. Young and H. M. van Driel. Ambipolar diffusion of high-density electrons nd holes in ge, si and gaas : Many-body effects. *Phys. Rev. B*, 26(4) :2147, 1982.
- [Zac45] W.H. Zachariasen. *Theory of X-Ray diffraction in crystals*. John Wiley, 1945.
- [Zim64] J. M. Ziman. *Principles of the theory of Solids*. Cambridge Univ. Press, 1964.
- [Zim88] R. Zimmermann. Nonlinear optics and the mott transition. *Phys. Stat. Sol. B*, 146, 1988.

Etude de la transition de phase ultrarapide solide/liquide d'un semiconducteur par diffraction X femtoseconde

Ce travail de Thèse est lié à l'émergence d'un nouvel axe scientifique de recherche : la science X ultrarapide.

La recherche effectuée dans les communautés des lasers intenses et des accélérateurs (synchrotrons) met en évidence une nouvelle génération d'outils associés au rayonnement X, les sources X ultrabrèves. Ces nouvelles sources de durée d'impulsion d'une centaine de femtosecondes ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) devraient avoir un impact formidable, par exemple, dans l'étude de la dynamique atomique qui est actuellement limitée à plusieurs dizaines de picosecondes ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$).

Cette thèse présente la première expérience d'application de ces sources X ultrabrèves qui utilisent le rayonnement X produit par l'interaction d'un laser intense avec une cible solide (source laser/plasma).

La transition de phase solide/liquide ultrarapide d'un semiconducteur a été mise en évidence et caractérisée à l'aide de la technique de diffraction X résolue en temps. L'analyse des résultats expérimentaux a été effectuée à l'aide d'un modèle simple de l'interaction laser semiconducteur reposant sur une extrapolation du modèle de Drude pour un régime à haute densité de porteurs (10^{22} cm^{-3}).

Mots clés : Source X laser plasma - Rayonnement X ultrabref - Impulsions femtosecondes - Dynamique atomique ultrarapide - Optique X de focalisation - Interaction laser semiconducteur - Transition de phase - Antimoniure d'Indium (InSb) - Tellure de Cadmium (CdTe)

Ultrafast solid to liquid phase transition in a semiconductor studied by femtosecond X ray diffraction

This PhD dissertation is related to a new field of research : the ultrafast X ray science.

The research carried out in the field of high intensity lasers as well as accelerators (synchrotrons) communities has lead to the development of a new generation of tools associated to X ray radiation, the ultrafast X ray sources. These new sources with a time duration of 100 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) should have a great impact in the study of time resolved atomic dynamics, breaking the present synchrotrons limitation of several tens of picoseconds ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$).

This thesis presents the first application of an ultrashort X ray source produced by the interaction of an intense laser beam with a solid target (laser plasma X ray source).

The phase transition (solid/liquid) in a semiconductor has been observed and characterised by time resolved X-ray diffraction. The analysis of the experimental results has been made with a simple model of the laser semiconductor interaction including an extrapolation of the Drude model to the high carrier density regime (10^{22} cm^{-3}).

Key words : Laser plasma X-ray source - Ultrafast X-rays radiation - Femtosecond pulses - Ultrafast atomic dynamics - X ray focusing optics - Laser semiconductor interaction - Phase transition - Indium antimonide (InSb) - Cadmium telluride (CdTe)