

## EVAPORATION ET CONDENSATION FORTES

Les conditions aux limites gazo-dynamiques pour les équations d'Euler, décrivant la vapeur près de la surface de la phase condensée, sont déterminées par les collisions moléculaires dans la couche de Knudsen. Le problème est défini par l'équation de Boltzman:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_z \frac{\partial f}{\partial z} = \omega(f_e - f), \quad (1)$$

où  $t$  est le temps,  $z$  la coordonnée en direction de la normale extérieure à la surface de la cible,  $f$  la distribution des vitesses,  $f_e$  la distribution d'équilibre et  $\omega$  la fréquence de relaxation. On suppose que les atomes éjectés de la surface de la cible ont une distribution d'équilibre qui correspond à la température de surface et à la pression de vapeur saturée.

Loin de l'interface, la vapeur est en équilibre thermodynamique avec les paramètres ambiants suivants: la pression  $p_a$ , la température  $T_a$  et la vitesse d'écoulement  $\mathbf{u}_a$  normale à la surface. L'objectif est de trouver des relations entre les paramètres ambiants qui sont maintenus en état stationnaire à la température  $T_s$  de la phase condensée. Les nouveaux résultats numériques [1] obtenus par une méthode des vitesses discrètes, concernent l'analyse 2D de la fonction de distribution des vitesses et la condensation aux rapports bas de température  $T_a/T_s$  qui sont caractéristiques pour l'ablation laser.

La figure 1 montre les résultats numériques sur la condensation (cercles) qui sont comparés avec deux modèles analytiques (courbes) et avec les données d'Aoki *et al.* [2] (croix) à  $T_a = T_s$ . Les modèles analytiques sont basés sur l'approximation de la distribution des vitesses dans le demi-espace arrière,  $f = f^-$  à  $z = 0$  et  $c_z < 0$ :

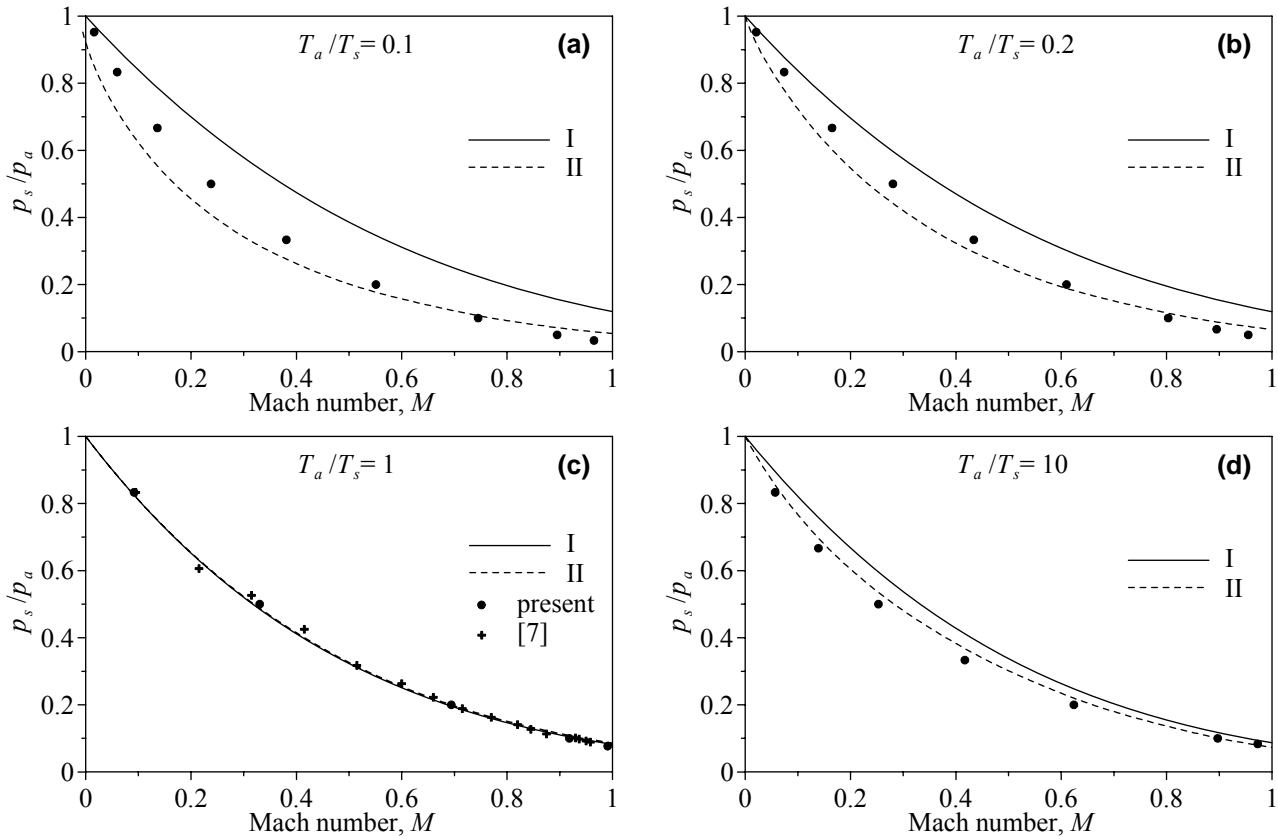
$$\text{(Modèle I), } f^- = \alpha f_e(n_a, \mathbf{u}_a, T_a) + \beta f_e(n_s, 0, T_s), \quad (2)$$

$$\text{(Modèle II), } f^- = f_e(n^*, \mathbf{u}^*, T^*), \quad (3)$$

où  $f_e(n, \mathbf{u}, T)$  est la distribution de Maxwell et la température  $T^*$  est la moyenne pondérée de  $T_s$  et de  $T_a$  [1]. Les paramètres libres,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $n^*$ ,  $\mathbf{u}^*$ , doivent être exclus par les lois de conservation.

### Les résultats principaux sont les suivants :

1. Les modèles simples, basés sur les lois de conservation et les approximations analytiques de la fonction de distribution des vitesses dans la couche de Knudsen, peuvent donner une description satisfaisante des conditions d'évaporation et de condensation, tandis qu'en général ils ne représentent pas la structure détaillée de la fonction de distribution. Par exemple, le Modèle I décrit approximativement la condensation subsonique aux rapports de température  $1 < T_a/T_s < 4$  et le Modèle II est acceptable à  $0.2 < T_a/T_s < 10$ .
2. Une des raisons pour lesquelles les Modèles I et II s'écartent des calculs quand le rapport de température diffère considérablement de l'unité est qu'ils ne permettent pas les températures différentes, parallèle  $T_z$  et perpendiculaire  $T_r$ . En effet, les distributions calculées des vitesses des molécules, qui se précipitent vers la surface, peuvent être exactement approximées par une distribution ellipsoïdale de Maxwell aplatie avec  $T_z < T_r$  à  $T_a/T_s < 1$  et par une distribution ellipsoïdale de Maxwell allongée avec  $T_z > T_r$  à  $T_a/T_s > 1$ .
3. L'ablation laser pulsée nanoseconde est un phénomène physique où l'évaporation et la condensation intensives ont lieu. Tandis que les modèles de la dynamique des gaz de l'ablation laser, qui décrivent rigoureusement l'évaporation, sont bien connus, l'effet de la condensation n'est pas complètement clair. Dans les intervalles des rapports de température et de pression typiques pour l'ablation laser, les conditions aux limites de condensation peuvent être définies par le Modèle II ou par les données numériques présentées sur la fig. 1.



**Fig. 1.** Rapport inverse de pression  $p_s/p_a$  en fonction du nombre de Mach  $M$  sous la condensation aux rapports constants de température  $T_a/T_s$ : (a), 0.1; (b), 0.2; (c), 1; (d), 10. Les cercles représentent les calculs numériques actuels, les croix sont les résultats numériques d'Aoki et al. [2], les courbes en trait plein et en pointillés représentent les Modèles I et II respectivement.

### Evaporation laser

Le rayonnement laser constitue un outil puissant et flexible dans le domaine des technologies des matériaux. Les performances de focalisation du faisceau laser haute énergie sur une petite zone de quelques dizaines de microns de diamètre peuvent être utilisées avantageusement dans l'usinage de précision. La haute qualité des revêtements obtenus par dépôt laser pulsé (PLD) est due, en majeure partie, à la grande énergie cinétique de la matière éjectée par laser. L'impulsion laser d'une durée de quelques nanosecondes ne provoque pas de réchauffement considérable de la matière éjectée. Le refroidissement de la matière éjectée est assez rapide, par conséquent les particules de carbone se trouvant dans le panache d'ablation peuvent former de nouvelles espèces nanostructurées telles que le carbone diamant, les nanoclusters et les nanotubes de carbone. L'interaction rayonnement laser – matière de la cible en phase condensée comprend les phénomènes suivants : l'absorption de rayonnement et le transfert de chaleur dans la cible, l'évaporation et la condensation sur la surface, la dynamique de la vapeur et du gaz ambiant.

La qualité du film déposé par PLD dépend fortement de l'énergie cinétique du panache d'ablation. L'énergie cinétique élevée de la matière éjectée constitue l'avantage de PLD, cependant les panaches trop énergétiques peuvent endommager le revêtement. C'est pourquoi l'interaction matière éjectée - gaz ambiant attire une attention croissante. Un gaz ambiant à basse pression réduit l'énergie du panache d'ablation sans réduire le taux d'ablation. L'énergie est transformée en mouvement du gaz qui produit une onde de choc.

Aux intensités de rayonnement laser intermédiaires ( $10^8$ - $10^9$  W/cm<sup>2</sup>), l'expansion du panache d'ablation peut être décrite par les équations d'Euler 2D [3, 6]:

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} + \frac{\partial(n_v u_z)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r n_v u_r)}{\partial r} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial n_g}{\partial t} + \frac{\partial(n_g u_z)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r n_g u_r)}{\partial r} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial(\rho u_z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_z^2 + p)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho u_z u_r)}{\partial r} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial(\rho u_r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_z u_r)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial[r(\rho u_r^2 + p)]}{\partial r} = \frac{p}{r}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial(E + \rho u^2 / 2)}{\partial t} + \frac{\partial[u_z(E + \rho u^2 / 2 + p)]}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial[r u_r(E + \rho u^2 / 2 + p)]}{\partial r} = 0, \quad (8)$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $n_v$  et  $n_g$  sont les densités atomiques de la vapeur et du gaz, respectivement,  $u_z$  et  $u_r$  sont les composantes de vitesse,  $\rho = m_v n_v + m_g n_g$  est la densité,  $p = (n_v + n_g)kT$  la pression,  $E = [n_v / (\gamma_v - 1) + n_g / (\gamma_g - 1)]kT$  l'énergie interne volumique et  $m_\alpha$  est la masse moléculaire et  $\gamma_\alpha$  l'exposant adiabatique de la vapeur ( $\alpha = v$ ) et du gaz ( $\alpha = g$ ).

La température dans la cible est obtenue à partir de l'équation de la chaleur dans la phase condensée :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (9)$$

où  $h$  est l'enthalpie volumique,  $T$  la température et  $\lambda$  la conductivité thermique. Les équations (4)-(8) et (9) sont liées par les conditions d'évaporation/condensation gazo-dynamiques discutées dans la chapitre précédente et par les bilans de masse et d'énergie:

$$n_c u_s = n_v u_z, \quad (10)$$

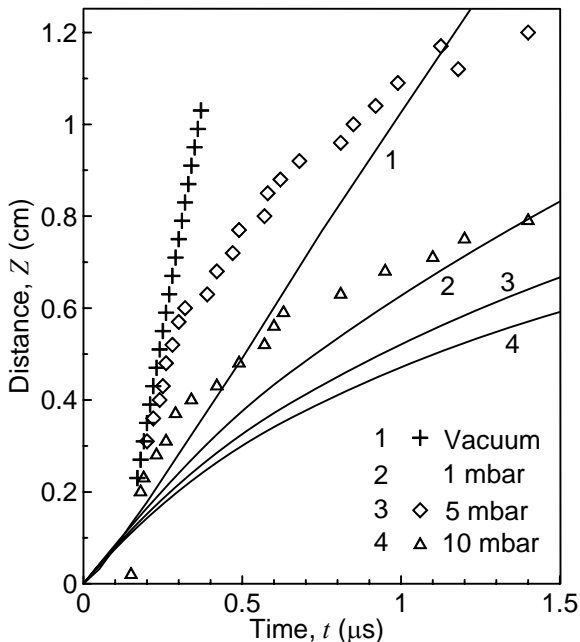
$$AK - \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0-0} = u_z n_v Q_v + u_z (E + \rho u^2 / 2 + p), \quad (11)$$

où  $n_c$  est la densité atomique de la cible,  $u_s$  la vitesse du front d'évaporation relative au volume de la cible,  $K$  le flux laser absorbé,  $m$  la masse moléculaire de la vapeur et  $Q_v$  l'enthalpie d'évaporation par molécule.

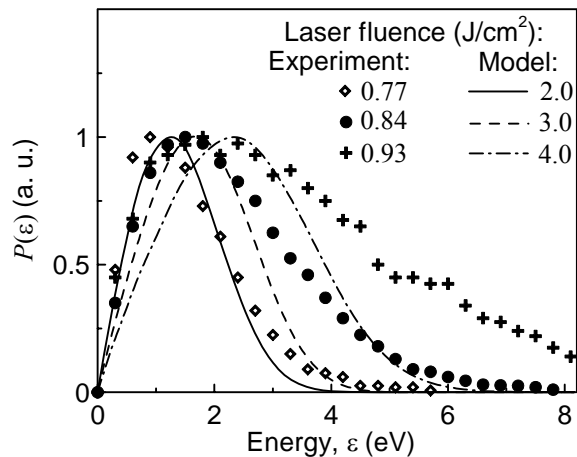
L'ablation laser nanoseconde des cibles d'Au et de graphite est étudiée. Les résultats de modélisation sont comparés aux données expérimentales sur l'émission spectrale de la matière éjectée lors de l'ablation laser de graphite [4]. Sur la fig. 2, la distance (le long de l'axe  $z$ ) maximale calculée atteinte par le front de propagation des particules est comparée avec la distance maximale expérimentale atteinte par les particules de carbone qui émettent. Le modèle et l'expérience indiquent que le gaz ambiant ralentit l'expansion du panache d'ablation. La comparaison avec les résultats expérimentaux indique clairement la présence des particules rapides de carbone qui ne sont pas prises en considération par le modèle de la dynamique des gaz. Elles pénètrent dans l'atmosphère ambiante plus profondément qu'il n'est prévu par le modèle. Cependant, l'écart entre le modèle et les données expérimentales diminue avec la pression ambiante. On peut donc en déduire que la densité des particules rapides n'est pas assez élevée pour influencer considérablement l'écoulement.

La répartition énergétique sur la normale à la surface pondérée par le flux est calculée utilisant le modèle de la dynamique des gaz. Cette répartition est comparée sur la fig. 3 à celle obtenue à partir des mesures par TOF [5]. Le modèle de la dynamique des gaz et les résultats expérimentaux sont en concordance : l'énergie moyenne des atomes éjectés augmente avec la densité de puissance laser. Les répartitions calculées et obtenues expérimentalement ont une forme semblable, mais elles

correspondent à des valeurs de puissance laser considérablement différentes. C'est probablement parce que le modèle ne prend pas en compte la complexité de la vraie géométrie de la surface de la cible formée par des milliers d'impulsions laser lors de l'expérience [5]. On sait que la quantité et l'énergie moyenne de la matière éjectée augmentent considérablement avec le nombre accumulé d'impulsions laser [5]. L'effet d'accumulation peut changer la géométrie et les propriétés



**Fig. 2.** Dynamique de la surface de contact entre la matière éjectée et le gaz ambiant (ablation de graphite par l'impulsion laser de 25 ns, 1.06 μm dans l'atmosphère de He; le rayon de la tache laser de 0.5 mm; la fluence de 4 J/cm<sup>2</sup>). Comparaison de la modélisation (lignes) avec l'expérience [4] (symboles).



**Fig. 3.** Distribution d'énergie des atomes éjectés d'Au le long de la normale à la surface de la cible pondérée par le flux,  $P(\epsilon)$  (cible d'Au; l'impulsion laser de 30 ns, 248 nm, avec la tache du rayon de 0.5 mm; dans le vide;  $t = 5 \mu s$ ): la modélisation de la dynamique des gaz (lignes) et l'expérience [5] (symboles).

physiques de la surface, ce qui mène à sa surchauffe par rapport à la surface vierge et à une baisse du seuil d'ablation. Ceci peut être pris en considération, par exemple, en introduisant les propriétés effectives de la surface de la cible.

Les résultats principaux sont les suivants:

1. Les atomes réfléchis dans le panache se précipitent sur la surface de la cible et causent la recondensation de la vapeur aux étapes postérieures. La recondensation est plus forte dans les conditions d'écoulement hydrodynamique: la fraction de vapeur condensée peut atteindre jusqu'à 10% lors de l'expansion axiale 1D. On peut prévoir la continuation de la recondensation parce que l'expansion latérale du panache d'ablation commence plus tard et la surface de contact entre la vapeur et la cible augmente.
2. La vapeur formée par ablation laser comprime le gaz ambiant où une onde de choc est formée. L'expansion de la matière éjectée se ralentit en raison de son interaction avec le gaz ambiant. L'interaction vapeur-gaz est plus importante dans la direction radiale, ce qui mène à une suppression préférentielle de l'expansion radiale et à une focalisation du

panache d'ablation. Un autre effet de l'atmosphère ambiante est une importante redistribution de vapeur à l'intérieur du panache: la matière éjectée est accumulée près de la surface de contact avec le gaz ambiant et tend à former une couche mince. Les gaz ambiants sous des pressions typiques pour PLD (en dessous de 100 Pa) ne peuvent pas sérieusement influencer la cinétique d'évaporation de la cible. La formation de clusters dans les panaches d'ablation d'Or et de carbone pendant quelques  $\mu\text{s}$  est négligeable.

3. La comparaison entre l'expansion du panache d'ablation, donnée par le modèle, et les données expérimentales sur l'émission spectrale de l'atome de carbone [4] indique clairement l'existence des particules à haute vitesse qui ne sont pas prises en considération par le modèle. Cependant, leur densité est basse et n'influence pas considérablement l'écoulement de gaz. La répartition énergétique de la matière éjectée donnée par le modèle de la dynamique des gaz a la même forme que les répartitions obtenues à partir des mesures par TOF [5]. Cependant il est à noter que l'accord quantitatif est obtenu pour les différentes valeurs de densité de puissance laser. Cette divergence peut être due à l'effet d'accumulation (*i.e.* la dépendance du taux d'ablation du nombre d'impulsions laser), ce qui change la géométrie et les propriétés de la surface irradiée. Le modèle de la dynamique des gaz et les résultats expérimentaux convergent pour montrer que l'énergie moyenne des atomes éjectés augmente avec la densité de puissance laser. La vitesse moyenne des atomes d'Or éjectés, prévue par le modèle, est confirmée par l'expérience.
4. La différence entre les résultats théoriques et expérimentaux sur l'ablation de graphite [4] et d'Or [5] est probablement attribuable à la contribution des mécanismes non-thermiques d'éjection qui sont hors du modèle présenté dans cette étude [6].

### **Referances bibliographiques :**

- [1] A.V. Gusarov, I. Smurov, "Gas-dynamic boundary conditions of evaporation and condensation: Numerical analysis of the Knudsen layer," *Phys. Fluids* **14**, 4242 (2002).
- [2] K. Aoki, Y. Sone, and T. Yamada, "Numerical analysis of gas flows condensing on its plane condensed phase on the basis of kinetic theory," *Phys. Fluids A* **2**, 1867 (1990).
- [3] A.V. Gusarov, A.G. Gnedovets, I. Smurov, "Gas dynamics of laser ablation: Influence of ambient atmosphere," *J. Appl. Phys.* **88**, 4352 (2000).
- [4] T. Kerdja, S. Abdelli, D. Ghobrini, S. Malek, "Dynamics of laser-produced carbon plasma in an inert atmosphere," *J. Appl. Phys.* **80**, 5365 (1996).
- [5] T.D. Bennett, C.P. Grigoropoulos, D.J. Krajnovich, "Near-threshold laser sputtering of gold," *J. Appl. Phys.* **77**, 849 (1995).
- [6] A.V. Gusarov, I. Smurov, Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfer // *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, 014307, 1 January 2005.