

Université de Montréal

Étude critique de la densité électronique et des températures (excitation et ionisation) d'un  
plasma d'aluminium induit par laser

par  
Karl Giroux

Département de Physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
En vue de l'obtention du grade de  
Maître en Sciences (M. Sc)  
En Physique

Décembre 2009

©Karl Giroux, 2009

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Étude critique de la densité électronique et des températures (excitation et ionisation) d'un  
plasma d'aluminium induit par laser

présenté par :  
Karl Giroux

a été évalué par le jury composé des personnes suivantes :

Mme Joëlle Margot  
M. Luc Stafford  
M. Carlos Silva

Directrice de recherche  
Président du jury  
Membre du jury

Mémoire accepté le 25 mars 2010

# Résumé

La caractérisation de matériaux par spectroscopie optique d'émission d'un plasma induit par laser (LIPS) suscite un intérêt qui ne va que s'amplifiant, et dont les applications se multiplient. L'objectif de ce mémoire est de vérifier l'influence du choix des raies spectrales sur certaines mesures du plasma, soit la densité électronique et la température d'excitation des atomes neutres et ionisés une fois, ainsi que la température d'ionisation. Nos mesures sont intégrées spatialement et résolues temporellement, ce qui est typique des conditions opératoires du LIPS, et nous avons utilisé pour nos travaux des cibles binaires d'aluminium contenant des éléments à l'état de trace (Al-Fe et Al-Mg).

Premièrement, nous avons mesuré la densité électronique à l'aide de l'élargissement Stark de raies de plusieurs espèces (Al II, Fe II, Mg II, Fe I, Mg I,  $H_{\alpha}$ ). Nous avons observé que les densités absolues avaient un comportement temporel différent en fonction de l'espèce. Les raies ioniques donnent des densités électroniques systématiquement plus élevées (jusqu'à 50 % à 200 ns après l'allumage du plasma), et décroissent plus rapidement que les densités issues des raies neutres. Par ailleurs, les densités obtenues par les éléments traces Fe et Mg sont moindres que les densités obtenues par l'observation de la raie communément utilisée Al II à 281,618 nm. Nous avons parallèlement étudié la densité électronique déterminée à l'aide de la raie de l'hydrogène  $H_{\alpha}$ , et la densité électronique ainsi obtenue a un comportement temporel similaire

à celle obtenue par la raie Al II à 281,618 nm. Les deux espèces partagent probablement la même distribution spatiale à l'intérieur du plasma.

Finalement, nous avons mesuré la température d'excitation du fer (neutre et ionisé, à l'état de trace dans nos cibles), ainsi que la température d'ionisation, à l'aide de diagrammes de Boltzmann et de Saha-Boltzmann, respectivement. À l'instar de travaux antérieurs (Barthélémy *et al.*, 2005), il nous est apparu que les différentes températures convergeaient vers une température unique (considérant nos incertitudes) après 2-3  $\mu$ s. Les différentes températures mesurées de 0 à 2  $\mu$ s ne se recoupent pas, ce qui pourrait s'expliquer soit par un écart à l'équilibre thermodynamique local, soit en considérant un plasma inhomogène où la distribution des éléments dans la plume n'est pas similaire d'un élément à l'autre, les espèces énergétiques se retrouvant au coeur du plasma, plus chaud, alors que les espèces de moindre énergie se retrouvant principalement en périphérie.

## Mots-clés

interaction laser-matière à bas flux, plasma d'ablation laser, spectroscopie d'émission avec intégration spatiale et résolution spatiale, équilibre thermodynamique local, diagramme de Boltzmann, diagramme de Saha-Boltzmann, élargissement Stark, Laser-Induced Plasma Spectroscopy, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

## Référence

O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT, S. LAVILLE, F. VIDAL, M. CHAKER, B. LE DROGOFF, T.W. JOHNSTON et M. SABSABI. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied Spectroscopy*, 59 (4): 529 – 536, 2005. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-59-4-529>.

# Abstract

Interest in the characterization of materials by laser induced plasma spectroscopy (LIPS) is growing with new applications emerging at an ever increasing pace. The purpose of this thesis is to verify the influence of the selection of spectral lines according to measured parameters of the plasma : electron density and excitation (neutral and singly ionized atoms) and ionization temperatures. Our measurements are conducted under typical operating conditions of LIPS : spatially integrated and temporally resolved. We used two binary aluminum targets containing trace elements (Al-Fe and Al-Mg).

First, we measured the electron density using Stark broadening of lines from several species (Al II, Fe II, Mg II, Fe I, Mg I,  $H_\alpha$ ). We observed that the absolute density had a different temporal behavior depending on the species. The ionic lines giving electron densities systematically higher (up to 50 % at 200 ns after plasma ignition), and decreasing faster than densities derived from neutral lines. Furthermore, densities obtained from trace elements Mg and Fe are lower than densities obtained from the commonly used line Al II at 281.618 nm. In parallel, we studied the space-integrated electron density evolution found from hydrogen  $H_\alpha$  line and observed that it has a temporal behavior similar to the density obtained by the Al II line at 281.618 nm. Thus the two species probably share the same spatial distribution within the plasma.

Finally, we measured the excitation temperature of iron (neutral and ionized, in trace amount in our targets), and the ionization temperature, using Boltzmann and Saha-Boltzmann plots,

respectively. As previously described by Barthélémy *et al.* (2005), it appears that the different temperatures converge to a single value (considering error bars) after 2-3  $\mu\text{s}$ . The different temperatures measured from 0 to 2  $\mu\text{s}$  do not overlap, which could be explained by a departure from LTE (Barthélémy *et al.*, 2005), or by considering an inhomogeneous plasma where spatial distribution of species differs from one species to another, so that high energy species are found from within the plasma's centre, which is hotter, while the lower energy species are found mainly in the periphery.

## Key words

laser-matter interaction at low fluence, laser-produced plasma under atmospheric environment, time-resolved and space-integrated emission spectroscopy, local thermodynamic equilibrium, Boltzmann diagram, Saha-Boltzmann diagram, Stark broadening, Laser-Induced Plasma Spectroscopy, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

## Reference

O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT, S. LAVILLE, F. VIDAL, M. CHAKER, B. LE DROGOFF, T.W. JOHNSTON et M. SABSABI. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied Spectroscopy*, 59 (4): 529 – 536, 2005. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-59-4-529>.

# Sommaire

<b>Résumé</b>	<b>iii</b>
Mots-clés . . . . .	iv
Référence . . . . .	iv
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
Key words . . . . .	vi
Reference . . . . .	vi
<b>Sommaire</b>	<b>vii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xi</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xiii</b>
<b>Liste des notations et symboles</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introduction et mise en contexte</b>	<b>1</b>
1.1 La technique LIPS . . . . .	2
1.2 Description qualitative de l’ablation . . . . .	5
1.2.1 Interaction laser-matière . . . . .	5
1.2.2 Interaction du plasma avec l’atmosphère . . . . .	8
1.3 Le but de ce mémoire . . . . .	9
1.3.1 Étude sur l’influence du choix des paramètres sur le signal LIPS intégré spatialement . . . . .	11
Références . . . . .	18

<b>2</b>	<b>Diagnostics du plasma : cadre théorique</b>	<b>19</b>
2.1	Équilibre thermodynamique . . . . .	20
2.1.1	Lois de l'équilibre thermodynamique . . . . .	20
2.1.1.1	Loi de distribution des vitesses de Maxwell - définition de la température cinétique . . . . .	20
2.1.1.2	Loi de Boltzmann - définition de la température d'excitation . . . . .	21
2.1.1.3	Loi de Saha - définition de la température d'ionisation . . . . .	22
2.1.1.4	Loi de Planck . . . . .	23
2.1.2	Types d'équilibre thermodynamiques . . . . .	24
2.1.2.1	Équilibre thermodynamique complet . . . . .	24
2.1.2.2	Équilibre thermodynamique local . . . . .	24
2.2	Élargissement et profil des raies d'émission d'un plasma . . . . .	26
2.2.1	Élargissement instrumental . . . . .	26
2.2.2	Élargissement naturel . . . . .	27
2.2.3	Élargissement par effet de pression . . . . .	28
2.2.3.1	Élargissement par effet Stark . . . . .	29
2.2.3.2	Élargissement par interaction résonnante . . . . .	32
2.2.3.3	Élargissement de Van der Waals . . . . .	32
2.2.4	Élargissement par effet Doppler . . . . .	33
2.2.5	Continuum . . . . .	34
2.2.6	Autoabsorption et renversement de raie . . . . .	34
2.3	Les diagnostics employés . . . . .	36
2.3.1	Densité électronique – Élargissement Stark . . . . .	37
2.3.2	Température d'excitation – Diagramme de Boltzmann . . . . .	38
2.3.3	Température d'ionisation – Diagramme de Saha-Boltzmann . . . . .	40
2.4	Conclusions . . . . .	41
	Références . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Montage et protocole expérimentaux, choix des raies utilisées</b>	<b>46</b>
3.1	Montage expérimental . . . . .	46
3.2	Méthode d'acquisition et d'analyse des spectres d'émission . . . . .	47
3.3	Choix des raies spectrales utilisées pour les mesures de densité électronique . . . . .	50
3.3.1	Raies d'éléments non hydrogénéoïdes neutres . . . . .	50

3.3.2	Raies d'éléments non hydrogénoïdes ionisés . . . . .	51
3.3.3	Hydrogène Balmer $\alpha$ . . . . .	52
	Références . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Mesure critique de la densité électronique intégrée spatialement</b>	<b>56</b>
4.1	Observations expérimentales . . . . .	56
4.1.1	Densité électronique en fonction de l'espèce sondée, vue axiale . . . . .	56
4.1.1.1	Comparaison parmi les raies ioniques et $H\alpha$ . . . . .	57
4.1.1.2	Comparaison parmi les raies neutres . . . . .	59
4.1.1.3	Comparaison selon les états d'ionisation . . . . .	59
4.1.2	Comparaison entre les observations axiale et latérale . . . . .	63
4.2	Discussion et liens avec la littérature publiée . . . . .	67
4.2.1	Mesures de densité électronique absolue et son évolution temporelle . . . . .	67
4.2.2	Provenance de la $H\alpha$ . . . . .	72
4.3	Conclusions . . . . .	73
	Références . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Évolution des températures d'excitation et d'ionisation apparentes</b>	<b>77</b>
5.1	Protocole expérimental . . . . .	77
5.1.1	Analyse numérique des spectres d'émission . . . . .	78
5.2	Observations expérimentales . . . . .	81
5.3	Discussion et liens avec la littérature publiée . . . . .	84
5.4	Conclusions sur les mesures de températures . . . . .	88
	Références . . . . .	89
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>90</b>
	Références . . . . .	92
<b>A</b>	<b>Schémas des montages</b>	<b>93</b>
<b>B</b>	<b>Paramètres temporels d'acquisition</b>	<b>97</b>

<b>C</b>	<b>Données spectroscopiques des transitions atomiques utilisées</b>	<b>99</b>
C.1	Élargissement Stark . . . . .	99
C.1.1	Atomes non-hydrogénoïdes . . . . .	99
C.1.2	Hydrogène $H\alpha$ . . . . .	99
C.2	Diagrammes de Boltzmann et de Saha-Boltzmann . . . . .	100
C.2.1	Raies du fer neutre (Fe I) . . . . .	100
C.2.2	Raies du fer ionisé une fois (Fe II) . . . . .	100
	Références . . . . .	104

# Table des figures

1.1	Vue transverse du plasma d'ablation à un temps de 30 ns . . . . .	11
2.1	Élargissement instrumental. . . . .	27
2.2	Renversement des raies 394,4 et 396,15 nm . . . . .	36
3.1	Schéma du montage en intégration spatiale, observation latérale et axiale. . . . .	48
3.2	Incertitudes sur la densité électronique. . . . .	50
4.1	Densité électronique selon les raies utilisées, vue axiale. . . . .	58
4.2	Densité électronique comparée selon (a) Al II 281,618 nm et H $\alpha$ 656,3 nm, et (b) Fe II 261,19 nm et Mg II 280,27 nm. Vue axiale. . . . .	60
4.3	Densité électronique comparée selon Fe I 376,72 nm et Mg I 516,73 nm, vue axiale. . . . .	61
4.4	Densité électronique selon une raie neutre et ionisée, vue axiale. (a) FeI 376,72 nm et FeII 261,19 nm, (b) MgI 516,732 nm et MgII 279,55 nm. . . . .	62
4.5	Comparaison de la densité électronique obtenue par différentes raies pour une même espèce, soit (a) Fe I 376,72 et 381,58 nm, et (b) Fe II 261,19 et 271,44 nm, vue axiale. . . . .	64
4.6	Densité électronique selon l'axe d'observation (axial et radial) des raies ioniques de différentes espèces. (a) AlIII 281,618 nm, (b) FeII 261,19 nm, (c) MgII 280,27 nm et (d) H $\alpha$ 656,3 nm. . . . .	65
4.7	Densité électronique selon l'axe d'observation (axial et radial) de raies neutres de différentes espèces. (a) FeI 376,72 nm et (b) MgI 516,732 nm. . . . .	66
4.8	(a) Distribution axiale de la densité électronique, déterminée par élargissement Stark de la raie Al II à 281,618 nm (source : Barthélémy <i>et al.</i> , 2005) et (b) relevé 3-D de la densité électronique selon l'élargissement Stark de la raie Fe I à 382,78 nm, délai 3,0-3,5 $\mu$ s (source : Aguilera et Aragón, 2004)). . . . .	68
4.9	Distribution axiale d'espèces du silicium, à un délai de 600 ns et un temps d'exposition de 50 ns. Source : Milán et Laserna (2001) . . . . .	69

4.10	Distribution relative de quelques espèces, sur l'axe et à différents délais. Chacun des profils est normalisé à sa valeur maximale. Source : De Giacomo <i>et al.</i> (2008a).	70
4.11	Dispersion angulaire en fonction du niveau d'ionisation. Source : Torrisi <i>et al.</i> (2006)	70
4.12	Dispersion angulaire en fonction de l'espèce ionique (Al II et Fe II). Source : Bleiner <i>et al.</i> (2007)	72
5.1	Exemples de diagrammes de Boltzmann, (a) fer neutre, (b) fer ionisé, et (c) exemple de diagramme de Saha-Boltzmann	80
5.2	Comparaison entre les différentes températures intégrées spatialement (température d'excitation des atomes neutres et ionisés, et de la température d'ionisation). Vues axiale et latérale.	82
5.3	Comparaison des températures d'excitation obtenues du fer neutre et du fer ionique, selon les angles d'observation axial et latéral.	83
5.3	(suite) (c) température d'ionisation obtenue du fer.	84
5.4	Diagrammes de Boltzmann de Fe I, Fe II, et Saha-Boltzmann avant $1\mu s$ .	87
A.1	Chambre d'ablation	94
A.2	Mécanisme du mouvement de la cible	96
C.1	Ajustement quadratique des paramètres $\alpha_{1/2}$ (tiré du tableau C.2) en fonction du logarithme de la densité électronique, pour utilisation dans l'équation 2.15.	101

# Liste des tableaux

4.1	Paramètres $\gamma$ modélisant la décroissance de la densité électronique ( $n_e = n_0 t^{-\gamma}$ ) selon l'élargissement Stark des diverses raies observées. L'énergie du niveau supérieur de la transition est indiquée. . . . .	61
B.1	Fenêtres temporelles d'acquisition, élargissement Stark des ions . . . . .	98
B.2	Fenêtres temporelles d'acquisition, élargissement Stark des neutres . . . . .	98
C.1	Paramètres Stark des transitions observées, atomes non hydrogénoïdes . . . . .	101
C.2	Paramètres Stark de la raie de l'hydrogène Balmer- $\alpha$ . . . . .	101
C.3	Données spectroscopiques des transitions atomiques utilisées - Fe I . . . . .	102
C.4	Données spectroscopiques des transitions atomiques utilisées - Fe II . . . . .	103

# Liste des notations et symboles

## Acronymes

1D	unidimensionnel
2D	bidimensionnel
BI	Bremßstrahlung inverse
ÉT, ÉTC	équilibre thermodynamique complet
ÉTL	équilibre thermodynamique local
ÉTLp	équilibre thermodynamique local partiel
ICCD	dispositif intensifié à couplage de charges ( <i>Intensified Charge-Coupled Device</i> )
ICP	plasma à couplage inductif ( <i>Inductively-Coupled Plasma</i> )
ICP-AES	Spectroscopie d'émission atomique couplée à une torche à plasma ( <i>ICP Atomic Emission Spectrometry</i> )
ICP-MS	spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma ( <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> )
IR	infrarouge
LMH	largeur à mi-hauteur d'une raie spectrale ( <i>Full Width at Half the Maximum, FWHM</i> )
LIBS	spectroscopie de claquage induit par laser ( <i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i> )
LIPS	spectroscopie de plasma induit par laser ( <i>Laser-Induced Plasma Spectroscopy</i> )
Nd :YAG	laser à grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme ( <i>Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet</i> )
SEA	spectrométrie d'émission atomique ( <i>Atomic Emission Spectroscopy</i> )
UV	ultraviolet

## Symboles latins

$A$	paramètre d'élargissement de raie dû aux ions (effet Stark)
$A_i, A_j$	espèce atomique $i, j$
$A_n^*$	espèce atomique ionisés et excitée dans l'état $n$
$A_{mn}$	Probabilité de transition spontanée du niveau $m$ vers le niveau $n$
$c$	célérité de la lumière dans le vide
$E'$	abaissement du potentiel d'ionisation de l'atome neutre considéré
$E_{a,p}$	énergie d'excitation du niveau $p$ de l'atome neutre de l'espèce $a$
$E_I$	potentiel d'ionisation de l'atome neutre de l'espèce considérée
$E_m, E_n$	énergie du niveau d'excitation $m, n$
$F$	fluence
$g_{a,p}$	poinds statistique du niveau $p$ de l'atome de l'espèce $a$
$g_j, g_m, g_n$	poinds statistique du niveau $j, m, n$
$h$	constante de Planck
$I_{mn}$	intensité de la raie correspondant à la transition du niveau $m$ vers le niveau $n$
$k_B$	constante de Boltzmann
$m_e$	masse de l'électron
$m_s$	masse d'une particule de l'espèce $s$
$n$	densité d'atomes (neutres ou ionisés)
$n_a$	densité d'atomes neutres de l'espèce $a$
$n_{a,p}$	densité d'atomes neutres de l'espèce $a$ excités au niveau $p$
$n_c$	densité électronique critique
$N_D$	nombre d'électrons compris dans la sphère de Debye
$n_e$	densité électronique
$n_i$	densité d'ions de l'espèce considérée
$n_m, n_n$	densité d'atomes de l'espèce considérée sur le niveau $m, n$
$t$	temps
$T$	température du milieu à l'équilibre thermodynamique
$T_{cin}$	température cinétique
$T_e$	température électronique
$T_{exc}$	température d'excitation
$T_{ion}$	température d'ionisation
$U$	fonction de partition de l'espèce atomique considérée (neutres ou ions)
$v$	vitesse des particules
$w$	paramètre d'élargissement de raie dû aux électrons (effet Stark)

## Symboles grecs

$\alpha_{1/2}$	paramètre d'élargissement de raie d'hydrogénoïdes (effet Stark), en Å
$\delta E$	« étalement » d'un niveau d'énergie d'un atome excité dû au principe d'incertitude d'Eisenberg
$\delta\lambda_D, \delta\nu_D$	élargissement dû à l'effet Doppler (nm, s <sup>-1</sup> )
$\delta\lambda_{\text{naturel}}$	élargissement naturel
$\delta\lambda_S$	élargissement Stark (Å ou nm)
$\delta\lambda_0$	longueur d'onde nominale au centre de la raie
$\delta t$	durée de vie d'un état excité
$\Delta E$	différence entre deux niveaux d'énergie d'un atome
$\lambda_{1/2}$	largeur à mi hauteur
$\lambda$	longueur d'onde
$\lambda_D$	rayon de la sphère de Debye
$\nu$	fréquence
$\omega_o$	pulsation du faisceau laser
$\omega_p$	pulsation électronique du plasma

# Chapitre 1

## Introduction et mise en contexte

Les diagnostics permettant d'établir la composition atomique de matériaux acquièrent de plus en plus d'importance dans une multitude de domaines. Certaines industries expriment un besoin de caractérisation capable d'allier automatisation, fiabilité, précision et rapidité, tel le triage des métaux. D'autres industries ont un besoin de caractériser des matériaux à distance lorsque ceux-ci sont hors d'atteinte ou situés dans un milieu hostile, comme à l'intérieur d'un réacteur de centrale nucléaire. Dans certains cas, il peut être souhaitable d'analyser des échantillons *in situ*, là où un laboratoire n'est pas accessible, par exemple pour la prospection minière en région éloignée et l'exploration extra-terrestre. Un moyen pratique et versatile consiste à se baser sur les diagnostics optiques, évitant ainsi la lourdeur logistique qui caractérise souvent les laboratoires de chimie. La spectroscopie d'émission atomique (SEA) est un de ces moyens.

Le but de la SEA est de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon, qu'il soit à l'état solide, liquide ou gazeux. Dans un premier temps, l'échantillon doit être atomisé et/ou vaporisé, c'est-à-dire que des espèces atomiques libres doivent être produites. Une source d'énergie excite/ionise les espèces, et de la lumière est émise lors de la relaxation des états excités ou de la recombinaison des ions et des électrons libres. La lumière, résolue spectralement (et

temporellement pour une source impulsionnelle), est une signature de l'échantillon permettant ainsi son analyse.

Il existe évidemment plusieurs méthodes de vaporisation et d'atomisation de l'échantillon à analyser. Depuis la mise en marché de lasers performants et de plus en plus abordables, il s'avère que les diagnostics de SEA-laser ont bénéficié d'un intérêt qui va en s'accroissant.

## 1.1 La technique LIPS

La technologie LIPS, acronyme de *laser-induced plasma spectroscopy*, également appelée LIBS (*laser-induced breakdown spectroscopy*), est une méthode de spectroscopie d'émission atomique (SEA) qui a vu le jour avec les premiers résultats analytiques publiés en 1963 (Debras-Guédon et Liodec, 1963), mais dont l'essor n'a été remarquable que lors de la dernière décennie, avec la multiplication des applications et l'augmentation dramatique des travaux publiés sur cette technique (Cremers et Radziemski, 2006).

Le LIPS utilise un laser afin de vaporiser, d'atomiser et d'exciter la matière à étudier, en une seule étape. La longueur d'onde de la lumière émise permet l'identification potentielle de tous les éléments atomiques présents dans le plasma, légers comme lourds, conducteurs ou non, à l'état solide (Le Drogoff *et al.*, 2001b), liquide (Aragón *et al.*, 1993; De Giacomo *et al.*, 2004; Hussain et Gondal, 2008; Lazic *et al.*, 2007a), gazeux (Hanafi *et al.*, 2000) ou en aérosols (Carranza et Hahn, 2002). Le laser interagit avec le milieu à analyser en créant un plasma dont les raies émises à certaines longueurs d'onde fournit des informations quantitatives sur les éléments observés, à la condition qu'ils soient en concentration suffisante pour être détectables. Cette sensibilité analytique varie en fonction des éléments (Radziemski et Cremer, 1989). Un des avantages du LIPS tient à sa capacité de détecter simultanément et en temps réel tous les éléments présents dans le plasma d'ablation.

La limite de détection d'éléments à l'état de trace grâce à la technologie LIPS est de quelques parties par million, avec une incertitude variant typiquement de 5 à 10% (Winefordner *et al.*, 2004). L'instrumentation du LIPS est compacte et portable, souvent moins dispendieuse que d'autres techniques équivalentes, et ne nécessite pas de système de pompage<sup>1</sup> ni d'agents réactifs. Le LIPS peut facilement être implanté sur une chaîne de montage préexistante (Noll *et al.*, 2006), en particulier pour le contrôle de procédés (Sabsabi *et al.*, 2004), dans des industries hautement mécanisées telle l'industrie pharmaceutique (Bécharde et Mouget, 2006; St-Onge *et al.*, 2002), ou encore transporté à dos d'homme pour l'identification de mines antipersonnelles (Harmon *et al.*, 2006). Une mesure LIPS ne prend que quelques secondes, incluant le temps d'analyse, permettant l'analyse en temps réel. Finalement, le LIPS ne nécessite aucune préparation, sinon minimale, de l'échantillon. Cette technologie est déjà utilisée avec succès dans plusieurs industries : métallurgie (Aragón *et al.*, 1999; Noll *et al.*, 2001), triages de métaux, industrie nucléaire (Smith *et al.*, 2002), etc.

Cette technologie peut être déployée *in situ* afin d'interroger un substrat sans prélèvement ni de préparation d'échantillon, contrairement à d'autres diagnostics (ICP-MS, ICP-AES, fluorescence X). Le plasma LIPS étant formé par radiation laser focalisée, il peut être créé à distance : un accès optique, lequel n'a pas à être direct, car une fibre optique peut être utilisée, est tout ce que la méthode demande. Ceci présente ainsi de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de spectroscopie atomique d'émission nécessitant des équipements de proximité afin d'exciter ou de vaporiser l'échantillon à analyser. C'est un avantage certain dans les environnements hostiles pour l'humain et l'équipement (présence de contamination, composés chimiques agressifs, températures trop élevées, présence de radiations), ou tout simplement par économie

---

1. Bien qu'il soit possible de travailler à la pression atmosphérique, la qualité du signal dépend de l'atmosphère, et pour certains cas très particuliers, il peut être avantageux de travailler dans une atmosphère contrôlée. Par exemple, certains éléments sont très sensibles à l'autoabsorption, tel le silicium (Le Droff *et al.*, 2001a; Sallé *et al.*, 2006) et le sodium (données personnelles), entre autres. Les faibles densités propres aux plasmas d'ablation sous basses pressions permettent de diminuer l'autoabsorption et donc d'éviter ce problème.

de transport (ex. industrie minière (Death *et al.*, 2008) et exploration de Mars (Lazic *et al.*, 2007b; Sallé *et al.*, 2006)). De plus, l'absence de contact avec l'analyte aide à prévenir toute contamination par manipulation. Un contaminant de surface (par exemple de la peinture, de la rouille ou de la poussière) peut également être facilement enlevé en tirant préalablement à quelques reprises au même endroit.

Seule une faible quantité de l'échantillon est nécessaire – typiquement des  $\mu\text{g}$  par tir (Aguilera *et al.*, 1992; Thompson *et al.*, 1981) – sur une surface inférieure au millimètre carré, ce qui est bien souvent considéré comme négligeable.

La plage spectrale d'intérêt est comprise généralement entre 190 et 850 nm, le domaine correspondant à la plupart des transitions atomiques observables. Certaines études exploratoires ont observé du signal LIPS plus loin dans le domaine infrarouge, avec des résultats mitigés : les limites de détection dans l'IR sont comparables avec celles obtenues avec le rayonnement visible et dans l'UV proche, ce qui n'apporte donc rien de plus, et ces régions spectrales sont chargées des raies d'azote et d'oxygène moléculaires, ce qui limite les applications en milieu atmosphérique (Radziemski *et al.*, 2007), bien que l'expérience ait été tentée avec succès (Yang *et al.*, 2008). Le LIPS dans l'IR ouvre cependant la voie à l'analyse des transitions vibrationnelles et rotationnelles, ce qui peut être complémentaire au LIPS UV-visible lequel porte son attention sur les transitions électroniques entre niveaux atomiques. Des recherches récentes (Doucet *et al.*, 2008) ont démontré un potentiel certain à l'analyse quantitative de molécules complexes grâce aux raies moléculaires.

Le rayonnement sous les 190 nm contient plusieurs raies d'intérêt pour plusieurs éléments pour lesquels les raies dans le visible et le proche UV sont soit peu nombreuses, soit sujettes à interférences avec des raies voisines. Cependant, la détection de ce rayonnement doit s'accommoder de l'absorption par l'oxygène de l'atmosphère, ou s'en affranchir en travaillant sous vide

(Kaski *et al.*, 2004; Khater *et al.*, 2002; Sturm *et al.*, 2000) ou encore planifier une utilisation extraterrestre, telle l'étude d'astéroïdes, etc. (Radziemski *et al.*, 2005).

## 1.2 Description qualitative de l'ablation

Nous présentons ici, à gros traits, une description du plasma, afin de situer notre étude dans son contexte.

Le plasma concerné dans le cadre de ce mémoire est créé par une fluence laser de  $10 \text{ J/cm}^2$ , étalée sur la durée de l'impulsion (6 ns) de la troisième harmonique d'un laser Nd :YAG (355 nm), pour une irradianance d'environ  $2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ . Cette section est un survol de la vie du plasma, de sa création à la fin de sa vie spectroscopiquement utile.

### 1.2.1 Interaction laser-matière

À la surface des solides, lorsque les premiers photons du faisceau atteignent la cible, certains sont réfléchis et d'autres déposent leur énergie dans le matériau. La façon dont l'énergie est absorbée par le matériau dépend fortement de la nature du matériau en question (isolant, semi-conducteur ou conducteur), de l'état de la surface et des caractéristiques du faisceau laser (durée de l'impulsion, intensité, longueur d'onde et profil spatial de l'énergie).

En ce qui concerne les métaux, ce qui nous intéresse ici, la présence d'une bande de conduction où les électrons sont pratiquement libres permet d'absorber l'énergie du laser directement par chauffage des électrons sous l'effet du Bremsstrahlung inverse.<sup>2</sup> À l'irradiance qui est la nôtre, la température atteinte par le métal (de l'aluminium dans notre cas) est telle que l'aluminium n'atteint pas l'état de plasma par changements successifs de phases, mais plutôt par

---

2. Absorption d'un quantum d'énergie par un électron alors que l'électron est soumis à un champ électrique. C'est une transition libre-libre.

expansion hydrodynamique, où l'aluminium migre directement dans le plasma à travers une couche macroscopique de transition.<sup>3</sup>

L'utilisation d'un laser UV permet d'ablater les métaux de façon non thermique, c'est-à-dire en brisant directement les liens unissant les atomes de la matrice, et par photo-ionisation (par un ou plusieurs photons). La profondeur de pénétration dans le matériau étant inférieure avec un rayonnement UV, l'énergie est déposée dans un volume plus petit, augmentant par le fait même l'efficacité de l'ablation. Plus la longueur d'onde est courte, plus le taux d'ablation est contrôlé et reproductible, mais moins de matière ablatée mène à moins de signal (Horn *et al.*, 2001; Russo *et al.*, 2000). À titre comparatif, les photons d'un laser à 355 nm (ce qui est utilisé dans ce contexte de ce mémoire) ont une énergie de 3,48 eV, alors que ceux d'un laser à 1064 nm ont une énergie de 1,16 eV. Notons que les énergies de liaisons covalentes de la plupart des matériaux vont de quelques eV à quelques dizaines d'eV.

Au moment où les premiers atomes, ions et électrons sont éjectés de la cible, le degré d'ionisation du (futur) plasma est encore faible (Le Droff *et al.*, 2004). La vapeur formée n'absorbe que peu d'énergie du laser nanoseconde, lequel chauffe toujours la cible. La distribution en vitesse des particules émises n'est pas maxwellienne dès le départ, mais si la densité d'espèces est suffisante<sup>4</sup>, une région collisionnelle près de la cible, appelée la « couche de Knudsen » (Kelly et Dreyfus, 1988), se forme et intercepte une partie des particules éjectées. En aussi peu que quelques collisions, les espèces y adoptent une distribution des vitesses maxwellienne dans le référentiel du centre de masse s'éloignant de la cible. La couche de Knudsen n'existe que pendant une durée inférieure à la durée de l'impulsion laser (Itina *et al.*, 1999) et disparaît à la fin de l'ablation.

---

3. On entend par expansion hydrodynamique qu'il est nécessaire de résoudre un système d'équations thermodynamiques et d'équations d'états afin de pouvoir décrire la création du plasma (Wu *et al.*, 2007).

4. Pour l'aluminium, le taux d'ablation doit être supérieur à une monocouche de la cible en 20 nanosecondes (Miotello *et al.*, 1995), ce qui est à toute fin pratique toujours le cas.

L'allumage proprement dit du plasma est le moment où le nombre d'espèces ionisées augmente de façon abrupte. Plus précisément, c'est le moment où il y a un accroissement du degré d'ionisation de la plume, à un niveau supérieur à celui attendu dans un plasma selon l'équilibre de Saha à une température donnée (nous reviendrons sur ce sujet à la section 2.1.1.3). Les électrons libres du gaz sont accélérés par le champ électrique du laser et sont thermalisés. Alors que l'énergie des électrons augmente (si le tir laser est suffisamment long), le nombre de collisions ionisantes croît, conduisant à une violente cascade d'ionisations. On parle alors de claquage diélectrique optique. Ce changement de régime d'absorption caractérise le moment où la température s'accroît si rapidement vis-à-vis de l'expansion de la plume que le plasma devient totalement ionisé, sa température augmente et la pression interne de la plume devient très supérieure à la pression atmosphérique (Root, 1989).

La densité électronique  $n_e$  peut augmenter jusqu'à ce que le plasma devienne opaque à la longueur d'onde du laser, ce qui se produit lorsque la pulsation plasma  $\omega_p$ , donnée par  $(n_e e^2 / \epsilon_0 m_e)^{1/2}$  (où  $e$  est la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $m_e$  la masse électronique), devient supérieure à la pulsation du laser  $\omega_o$ . En première approximation, la constante diélectrique d'un plasma faiblement collisionnel (la fréquence de collision est inférieure à la fréquence du laser), est donnée par :

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2} = 1 - \frac{n_e}{n_c}. \quad (1.1)$$

La constante diélectrique devient ainsi négative pour une densité électronique surcritique  $n_e > n_c = m_e \epsilon_0 \omega_o^2 / e^2$ , et le laser ne peut plus pénétrer dans le plasma. À titre informatif, la densité critique est de  $10^{22} \text{cm}^{-3}$  pour un laser à 355 nm. L'impulsion laser ne peut pénétrer le plasma de plus qu'une fraction d'un millimètre. Le chauffage de la zone surcritique ne se fait donc plus que par conduction thermique des électrons. Tant que le tir laser n'est pas terminé, la zone

périphérique sous-critique – appelée la couronne–, continue à être chauffée par le laser. La couronne devient éventuellement opaque à son tour et le plasma avance ainsi vers le laser.

## 1.2.2 Interaction du plasma avec l’atmosphère

De façon prévisible, les caractéristiques de la plume d’ablation sont fortement dépendantes des conditions ambiantes. Ainsi, plus la pression ambiante est importante, plus le plasma sera confiné et plus sa densité et sa température seront élevées.

Dès la fin de l’impulsion laser jusqu’à la dizaine de nanosecondes, la majeure partie de l’énergie du laser est convertie directement en énergie cinétique. Des espèces ionisées plusieurs fois sont éjectées de façon balistique de cette zone du plasma à des vitesses voisines de  $\sim 10^5$  cm/s, pouvant atteindre  $\sim 10^7$  cm/s, indépendamment de la nature du gaz ambiant et contribuant à l’accélération rapide de l’expansion adiabatique du plasma (De Giacomo, 2003). Ces vitesses supersoniques seraient dues en partie à la diffusion ambipolaire créée par la charge d’espace suite à la diffusion très rapide des électrons (Le *et al.*, 2000).

L’énergie cinétique des atomes est convertie, par effet de la compression, en énergie thermique par laquelle un second plasma – le plasma secondaire, hémisphérique – est créé. Pendant les quelques premières centaines de nanosecondes, l’atmosphère subit un effet « chasse-neige », avant que le plasma ne puisse se mélanger avec l’atmosphère ambiante.

Dès la formation du plasma, il y a émission de rayonnement. Les premiers instants voient apparaître un continuum, qui dure quelques centaines de nanosecondes. Des raies ioniques apparaissent également alors que le continuum décroît, et habituellement les raies spectrales des atomes neutres n’apparaissent que plus tard, tout comme les raies moléculaires dues aux recombinaisons des espèces dans le plasma qui se refroidit.

### 1.3 Le but de ce mémoire

Afin d'améliorer les performances analytiques de la technique LIPS, il est nécessaire de comprendre la dynamique de la plume d'ablation. Certains régimes thermodynamiques permettent de remonter aux caractéristiques du plasma à partir des caractéristiques d'émission, sans calibration préalable. Un de ces régimes est l'état d'« équilibre thermodynamique local » (ÉTL). Si l'état d'ÉTL est vérifié, l'émission observée des espèces dépend de trois paramètres : la quantité d'espèces, la densité électronique et la température. Dans le cadre de ce mémoire, deux de ces paramètres seront étudiés : la densité électronique et la température du plasma. La mesure de la densité, lorsqu'elle se situe dans la plage de  $10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , se fait par l'évaluation de l'élargissement par effet Stark, en supposant que les autres types d'élargissements soient négligeables, ce qui *a priori* n'est pas forcément le cas. La mesure de la température, quant à elle, est beaucoup plus délicate, car son évaluation découle de l'hypothèse de l'état d'ÉTL, ce qui, encore aujourd'hui, demeure un débat toujours ouvert.

Ce mémoire s'inscrit dans la continuité d'un article de [Barthélémy \*et al.\* \(2005b\)](#), *Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma*, où l'écart à l'ÉTL a été déduit à travers les écarts entre les températures d'excitation des atomes neutres et des ions, et de la température d'ionisation. Les mesures étaient intégrées spatialement et résolues temporellement. Il y a été montré dans ce travail que le plasma, lors de ses premières microsecondes de vie, n'est pas à l'ÉTL. Une publication antérieure du groupe ([Le Drogoff \*et al.\*, 2001a](#)) suggérait que l'écart entre la température ionique et la température d'excitation pourrait être expliqué par un effet spatial. En effet, les neutres et les ions pourraient être distribués différemment dans la plume et une mesure intégrée spatialement mènerait forcément une température ionique faussée, puisque cette température est établie à partir du rapport des intensités d'une raie « ionique » et d'une raie « neutre », les photons correspondants pouvant

être issus de régions de température différente à l'intérieur du plasma. Cette hypothèse a été écartée en faisant valoir que les mesures de températures, résolues axialement, démontraient des variations plutôt modestes. De plus, la densité électronique, également résolue axialement, est constante. Or, la densité électronique  $y$  est déterminée uniquement par l'élargissement Stark d'une raie ionique de l'aluminium. Si les ions émetteurs sont surtout localisés sur l'axe central (normal à la cible) de la plume, et les neutres en périphérie, comme démontré par [Colón \*et al.\* \(1993\)](#) et [Aguilera \*et al.\* \(2003\)](#), il s'ensuit que la densité électronique mesurée est la densité électronique du centre de la plume, la température d'excitation des neutres proviendrait de la périphérie. Dans ces conditions, la température ionique déterminée à l'aide de la loi de Saha à partir du rapport d'intensité d'une raie neutre et d'une raie ionique pourrait difficilement être ramenée à une réalité physique.

[Barthélémy \*et al.\* \(2005a\)](#) ont pris des photographies rapides de la plume à l'aide de filtres passe-bandes interférentiels ( $280 \pm 5$  nm et  $396 \pm 1,5$  nm) (voir Fig. 1.1), afin de décrire l'expansion du plasma et de visualiser l'évolution de sa géométrie. On y observe que la région d'où provient le rayonnement du domaine spectral  $280 \pm 5$  nm (correspondant à la transition ionique Al II 281,62 nm) est limitée à la zone centrale de la plume (Fig. 1.1b), alors que le rayonnement spectral  $396,1 \pm 1,5$  nm (correspondant à la transition Al I 396,15 nm) occupe une région plus étendue (Fig. 1.1c). De plus, le maximum d'intensité de la raie Al I n'est pas localisé au centre, là où est situé Al II. Ces observations ont été confirmées par [Aguilera et Aragón \(2004\)](#), suite à une inversion d'Abel. Les clichés de [Barthélémy \*et al.\*](#) sont intégrés sur l'axe d'observation (c'est-à-dire selon la vue transverse).

De façon générale, les travaux publiés par la communauté scientifique déterminent la densité électronique à l'aide de l'élargissement Stark d'une seule raie spectrale, le plus souvent ionique, car les raies d'espèces neutres sont souvent autoabsorbées ou élargies par interactions réson-

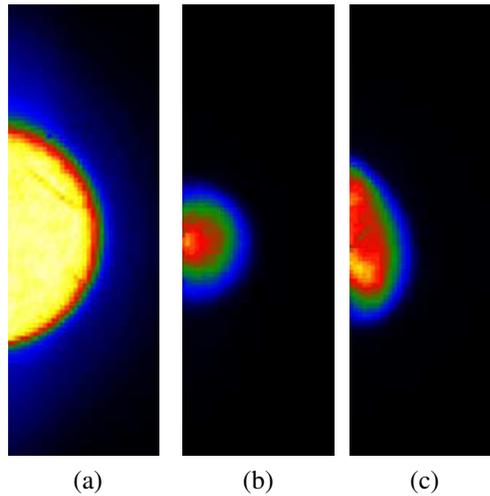


Figure 1.1 – Vue transverse du plasma d’ablation à un temps de 30 ns : (a) intégration spectrale ; (b) émission de Al II ( $280 \pm 5$  nm) ; (c) émission de Al I ( $396,1 \pm 1,5$  nm). Source : [Barthélémy et al. \(2005a\)](#).

nantes (si l’espèce est présente en quantité suffisante) ou encore (sauf exception) très minces, limitant les mesures utiles à un intervalle de temps réduit.

### 1.3.1 Étude sur l’influence du choix des paramètres sur le signal LIPS intégré spatialement

Dans le cadre de ce mémoire, nous déterminerons certains paramètres du plasma à l’aide de mesures sur plusieurs raies appartenant à plusieurs espèces atomiques, de niveaux d’ionisation différents. En particulier, la densité électronique sera relevée à l’aide de l’élargissement de plusieurs raies appartenant à plusieurs espèces : Fe I, Fe II, Mg I, Mg II, Al II et  $H_{\alpha}$ . Les densités électroniques obtenues seront comparées entre elles et avec des données tirées de la littérature. La comparaison des densités électroniques devrait apporter un élément supplémentaire afin d’avoir une idée de la provenance de la radiation de telle ou telle espèce. Les mesures seront prises avec deux visées différentes : axiale et latérale. La température du plasma sera

examinée par le biais de la température d'excitation des atomes de fer neutres, mais également ionisés (ce qui est rarement fait), et de la température d'ionisation. Toutes nos mesures seront intégrées spatialement et résolues temporellement.

Le chapitre 2 de ce mémoire exposera le cadre théorique permettant de familiariser le lecteur aux mécanismes ayant lien à la création et à l'expansion du plasma induit par laser, ainsi qu'aux hypothèses nécessaires à l'interprétation des résultats des méthodes de diagnostic employées. Ces méthodes de diagnostic seront également présentées.

Le chapitre 3 décrira le montage employé et le protocole expérimental, de même que la sélection des raies spectrales employées.

Le chapitre 4 présentera nos mesures intégrées spatialement de la densité électronique à l'aide de l'élargissement par effet Stark de plusieurs raies provenant d'éléments neutres et ionisés une fois. Les éléments employés sont présents dans les cibles parfois comme élément majoritaire (Al II dans une matrice d'Al à >99%), parfois à l'état de trace (Fe I, Fe II, Mg I et Mg II, toujours <1%). La raie de l'hydrogène  $H_{\alpha}$  est également employée et la provenance de cet atome excité est discuté. Nous comparerons nos résultats selon l'angle d'observation et en fonction de la raie spectrale utilisée. Nous comparerons ensuite ces résultats avec ceux publiés dans la littérature.

Le cinquième et dernier chapitre traitera des températures d'excitation et d'ionisation apparentes, mesurées en intégrant spatialement le plasma. Une description de la méthode d'analyse sera présentée et nos résultats seront également comparés à ceux publiés dans la littérature.

Nous concluons ce mémoire en résumant l'ensemble de nos observations et nous donnerons quelques perspectives pour la poursuite de ces travaux.

## Références

- J.A. AGUILERA et C. ARAGÓN. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 59 (12): 1861 – 1876, 2004. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2004.08.003>.
- J.A. AGUILERA, C. ARAGÓN et J. BENGOCHEA. Spatial characterization of laser-induced plasmas by deconvolution of spatially resolved spectra. *Applied Optics*, 42 (30): 5938 – 46, 2003. ISSN 0003-6935. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=ao-42-30-5938>.
- J.A. AGUILERA, C. ARAGÓN et J. CAMPOS. Determination of carbon content in steel using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 46 (9): 1382–1387, 1992. ISSN 0003-7028. URL [www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-46-9-1382](http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-46-9-1382).
- C. ARAGÓN, J.A. AGUILERA et J. CAMPOS. Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 47 (5): 606, 1993. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-47-5-606>.
- C. ARAGÓN, J.A. AGUILERA et F. PEÑALBA. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd :YAG laser. *Applied Spectroscopy*, 53 (10): 1259 – 1267, 1999. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/0003702991945506>.
- O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT et M. CHAKER. Characterization of the expansion of an aluminum laser-induced plasma in ambient air by fast photography. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33 (2): 476 – 477, 2005a. ISSN 0093-3813. URL <http://dx.doi.org/10.1109/TPS.2005.845011>.
- O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT, S. LAVILLE, F. VIDAL, M. CHAKER, B. LE DROG OFF, T.W. JOHNSTON et M. SABSABI. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied Spectroscopy*, 59 (4): 529 – 536, 2005b. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-59-4-529>.
- S. BÉCHARD et Y. MOUGET. LIBS for the analysis of pharmaceutical materials. In *Miziolek et al. (2006)*, chapitre 8, pages 314–331. ISBN 0521852749.
- J.E. CARRANZA et D.W. HAHN. Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 74 (21): 5450 – 5454, 2002. ISSN 0003-2700. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac020261m>.
- C. COLÓN, G. HATEM, E. VERDUGO, P. RUIZ et J. CAMPOS. Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum. *Journal of*

- Applied Physics*, 73 (10): 4752 – 4758, 1993. ISSN 0021-8979. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.353839>.
- D. A. CREMERS et L. J. RADZIEMSKI. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy : Methods and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, Angleterre, 2006. ISBN 0-470-09299-8.
- A. DE GIACOMO. Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 58 (1): 71 – 83, 2003. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00234-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00234-3).
- A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO et O. DE PASCALE. Single pulse-laser induced breakdown spectroscopy in aqueous solution. *Applied Physics A (Materials Science Processing)*, A79 (4-6): 1035 – 1038, 2004. ISSN 0947-8396. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2622-1>.
- D.L. DEATH, A.P. CUNNINGHAM et L.J. POLLARD. Multi-element analysis of iron ore pellets by laser-induced breakdown spectroscopy and principal components regression. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63 (7): 763 – 769, 2008. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.04.014>.
- J. DEBRAS-GUÉDON et N. LIODEC. De l'utilisation du faisceau issu d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments. *Académie des Sciences – Comptes Rendus*, 257 (22): 3336 – 3339, 1963.
- F.R. DOUCET, P.J. FAUSTINO, M. SABSABI et R.C. LYON. Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 (5): 694 – 701, 2008. ISSN 0267-9477. URL <http://dx.doi.org/10.1039/b714219f>.
- M. HANAFLI, M.M. OMAR et Y.E.E-D. GAMAL. Study of laser-induced breakdown spectroscopy of gases. *Radiation Physics and Chemistry*, 57 (1): 11 – 20, 2000. ISSN 0969-806X. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00344-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00344-8).
- R.S. HARMON, F.C. DELUCIA, JR., A. LAPOINTE, R.J. WINKEL, JR. et A.W. MIZIOLEK. LIBS for landmine detection and discrimination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (6): 1140 – 1148, 2006. ISSN 1618-2642. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-0513-3>.
- I. HORN, M. GUILLONG et D. GUNTHER. Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - Implications for LA-ICP-MS. *Applied Surface Science*, 182 (1-2): 91 – 102, 2001. ISSN 0169-4332. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00465-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00465-2).

- T. HUSSAIN et M.A. GONDAL. Detection of toxic metals in waste water from dairy products plant using laser induced breakdown spectroscopy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80 (6): 561 – 565, 2008. ISSN 0007-4861. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-008-9418-5>.
- T.E. ITINA, W. MARINE et M. AUTRIC. Nonstationary effects in pulsed laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 85: 7905 – 7908, 1999. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/85/7905/1>.
- S. KASKI, H. HAKKANEN et J. KORPPI-TOMMOLA. Determination of Cl/C and Br/C ratios in pure organic solids using laser-induced plasma spectroscopy in near vacuum ultraviolet. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (4): 474 – 478, 2004. ISSN 0267-9477. URL <http://dx.doi.org/10.1039/b315410f>.
- R. KELLY et R.W. DREYFUS. On the effect of knudsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption. *Surface Science*, 198 (1-2): 263 – 276, 1988. ISSN 0039-6028. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90483-9](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(88)90483-9).
- M.A. KHATER, J.T. COSTELLO et E.T. KENNEDY. Optimization of the emission characteristics of laser-produced steel plasmas in the vacuum ultraviolet : Significant improvements in carbon detection limits. *Applied Spectroscopy*, 56 (8): 970 – 983, 2002. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/000370202760249693>.
- V. LAZIC, S. JOVICEVIC, R. FANTONI et F. COLAO. Efficient plasma and bubble generation underwater by an optimized laser excitation and its application for liquid analyses by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 62 (12): 1433 – 1442, 2007a. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.019>.
- V. LAZIC, I. RAUSCHENBACH, S. JOVICEVIC, E.K. JESSBERGER, R. FANTONI et M. DI FINO. Laser induced breakdown spectroscopy of soils, rocks and ice at subzero temperatures in simulated martian conditions. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 62 (12): 1546 – 1556, 2007b. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.006>.
- H.C. LE, D.E. ZEITOUN, J.D. PARISSÉ, M. SENTIS et W. MARINE. Modeling of gas dynamics for a laser-generated plasma : Propagation into low-pressure gases. *Physical Review E*, 62 (3): 4152 – 4161, 2000. ISSN 1063-651X. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.62.4152>.
- B. LE DROGOF, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, O. BARTHÉLÉMY, T.W. JOHNSTON, S. LAVILLE, F. VIDAL et Y. VON KAENEL. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 56 (6): 987 – 1002, 2001a. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00187-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00187-2).

- B. LE DROGOTT, J. MARGOT, F. VIDAL, S. LAVILLE, M. CHAKER, M. SABSABI, T.W. JOHNSTON et O. BARTHÉLEMY. Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties. *Plasma Sources Science and Technology*, 13 (2): 223–230, 2004. URL <http://stacks.iop.org/0963-0252/13/223>.
- B. LE DROGOTT, F. VIDAL, Y. VON KAENEL, M. CHAKER, T.W. JOHNSTON, S. LAVILLE, M. SABSABI et J. MARGOT. Ablation of aluminum thin films by ultrashort laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 89 (12): 8247 – 52, 2001b. ISSN 0021-8979. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1370361>.
- A. MIOTELLO, A. PETERLONGO et R. KELLY. Laser-pulse sputtering of aluminium : gas-dynamic effects with recondensation and reflection conditions at the knudsen layer. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, B101 (1-2): 148 – 155, 1995. ISSN 0168-583X. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00294-4](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(95)00294-4).
- A. W. MIZIOLEK, V. PALLESCHI et I. SCHECHTER, éditeurs. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy : Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, New York, 2006. ISBN 0521852749.
- R. NOLL, H. BETTE, A. BRYSCH, M. KRAUSHAAR, I. MONCH, L. PETER et V. STURM. Laser-induced breakdown spectrometry – Applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 56 (6): 637 – 649, 2001. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00214-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00214-2).
- R. NOLL, V. STURM, M. STEPPUTAT, A. WHITEHOUSE, J. YOUNG et P. EVANS. Industrial applications of LIBS. In *Miziolek et al.* (2006), chapitre 11, pages 400–439. ISBN 0521852749.
- L. RADZIEMSKI, D.A. CREMERS, K. BENELLI, C. KHOO et R.D. HARRIS. Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 60 (2): 237 – 248, 2005. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2004.12.007>.
- L. J. RADZIEMSKI et D. A. CREMERS, éditeurs. *Laser-Induced Plasmas and Applications*. Optical Engineering. Marcel Dekker, Inc., New York, 1989. ISBN 0824780787.
- L.J. RADZIEMSKI et D.A. CREMER. Spectrochemical analysis using laser plasma excitation. In *Radziemski et Cremers* (1989), chapitre 7, pages 295–325. ISBN 0824780787.
- L.J. RADZIEMSKI, D.A. CREMERS, M. BOSTIAN, R.C. CHINNI et C. NAVARRO-NORTHRUP. Laser-induced breakdown spectra in the infrared region from 750 to 2000 nm using a cooled InGaAs diode array detector. *Applied Spectroscopy*, 61 (11): 1141 – 1146, 2007. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/000370207782597166>.

- R.G. ROOT. Modeling of post-breakdown phenomena. In Radziemski et Cremers (1989), chapitre 2, pages 69–104. ISBN 0824780787.
- R.E. RUSSO, X.L. MAO, O.V. BORISOV et Haichen LIU. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation icp-ms. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (9): 1115 – 1120, 2000. ISSN 0267-9477. URL <http://dx.doi.org/10.1039/b004243i>.
- M. SABSABI, L. ST-ONGE, V. DETALLE et J.M. LUCAS. Laser-induced breakdown spectroscopy : a new tool for process control. *16th WCNDT 2004, Montréal, Canada*, 3, 2004. URL [http://www.ndt.net/article/wcndt2004/pdf/in-process\\_ndt-nde/679\\_sabsabi.pdf](http://www.ndt.net/article/wcndt2004/pdf/in-process_ndt-nde/679_sabsabi.pdf).
- B. SALLÉ, J.-L. LACOUR, P. MAUCHIEN, P. FICHET, S. MAURICE et G. MANHES. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 61 (3): 301 – 313, 2006. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2006.02.003>.
- C.A. SMITH, M.A. MARTINEZ, D.K. VEIRS et D.A. CREMERS. Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 57 (5): 929 – 937, 2002. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00023-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00023-X).
- L. ST-ONGE, E. KWONG, M. SABSABI et E.B. VADAS. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 57 (7): 1131 – 1140, 2002. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00062-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00062-9).
- V. STURM, L. PETER et R. NOLL. Steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet. *Applied Spectroscopy*, 54 (9): 1275 – 1278, 2000. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/0003702001951183>.
- M. THOMPSON, J.E. GOULTER et F. SIEPER. Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic-emission spectrometry. *The Analyst*, 106 (1258): 32–39, 1981.
- J.D. WINEFORDNER, I.B. GORNUSHKIN, T. CORRELL, Benjamin W. GIBB, E. Smith et N. OMETTO. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars : Special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (9): 1061 – 1083, 2004. ISSN 0267-9477. URL <http://dx.doi.org/10.1039/b400355c>.
- B. WU, Y.C. SHIN, H. PAKHAL, N.M. LAURENDEAU et R.P. LUCHT. Modeling and experimental verification of plasmas induced by high-power nanosecond laser-aluminum interactions in air. *Physical Review E*, 76 (2), 2007. ISSN 15393755. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.76.026405>.

C.S.-C. YANG, E. BROWN, U. HOMMERICH, S.B. TRIVEDI, A.C. SAMUELS et A.P. SNYDER. Mid-infrared laser-induced breakdown spectroscopy emissions from alkali metal halides. *Applied Spectroscopy*, 62 (6): 714 – 716, 2008. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/000370208784658011>.

## Chapitre 2

# Diagnostiques du plasma : cadre théorique

L'optimisation de l'information obtenue par LIPS nécessite de comprendre comment le profil et l'intensité caractérisant les raies spectrales sont corrélées aux caractéristiques du plasma. En particulier, les mécanismes réactionnels internes du plasma doivent vérifier certaines conditions pour que les diagnostics employés par nombre de travaux de recherche et dans le cadre de ce mémoire soient valides. À titre d'exemple, afin de déterminer la température du plasma, nous nous servons des diagrammes dits de Boltzmann (ce diagnostic sera présenté plus loin dans ce chapitre). Ce diagnostic suppose que le plasma est à l'équilibre thermodynamique (les états thermodynamiques seront décrits dans ce chapitre). Un écart trop important à l'équilibre thermodynamique invalide la notion même de température unique. Ainsi, l'emploi de ce diagnostic nécessite la connaissance de l'état thermodynamique de la plume d'ablation.

Les résultats présentés dans ce mémoire se rapportent à un plasma d'ablation laser en environnement atmosphérique. Les plasmas d'ablations laser dans ces conditions ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, mais s'approchent d'un équilibre thermodynamique local partiel (Barthélémy *et al.*, 2005), où les espèces atomiques neutres sont en équilibre avec les électrons, alors que la température d'excitation des ions s'écarte de la température électronique. Le but de

ce chapitre est de présenter les notions théoriques nécessaires à l'analyse des résultats obtenus dans le cadre de ce mémoire, lesquels seront présentés dans les chapitres 4 et 5.

## **2.1 Équilibre thermodynamique**

Les plasmas en équilibre thermodynamique complet sont caractérisés par les quatre lois suivantes :

1. la loi de distribution des vitesses de Maxwell
2. la loi de Boltzmann
3. la loi de Saha
4. la loi de Planck

Selon qu'une ou plusieurs de ces lois sont vérifiées, on peut définir le régime d'équilibre auquel obéit le plasma. Dans ce qui suit, nous expliciterons ces lois et présenterons leur signification physique.

### **2.1.1 Lois de l'équilibre thermodynamique**

#### **2.1.1.1 Loi de distribution des vitesses de Maxwell - définition de la température cinétique**

La loi de Maxwell décrit la distribution en énergie cinétique des particules lorsqu'il y a suffisamment de collisions élastiques, dans un milieu homogène et stationnaire.

Cette loi exprime la distribution en vitesse  $f(v)$  des particules dans le référentiel de leur centre de masse sous la forme

$$f(v)dv = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 dv, \quad (2.1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $m$  et  $v$  la masse et la vitesse des particules concernées.

Elle décrit la probabilité de trouver une particule dans l'intervalle de vitesse  $v + dv$ . La température  $T$  qui caractérise cette distribution est appelée la température cinétique  $T_{\text{cin}}$ . Elle représente l'étalement de la vitesse des particules autour de leur vitesse moyenne. Plus cet étalement est grand, plus la température est élevée.

### 2.1.1.2 Loi de Boltzmann - définition de la température d'excitation

La loi de Boltzmann décrit l'équilibre excitation-déexcitation des différents niveaux d'énergie interne d'une espèce donnée via les collisions inélastiques avec les électrons :



où  $A(p$  ou  $q)$  désigne un atome de niveau d'énergie  $p$  ou  $q$ .

À l'équilibre dit de Boltzmann, le rapport du nombre d'atomes par unité de volume dans un état excité  $q$  et de la densité totale d'atomes de l'espèce considérée est décrit par :

$$\frac{n_{z-1}(q)}{n_{z-1}} = \frac{g_{z-1}(q)}{U(T)} \exp\left[ -\frac{E_{z-1}(q)}{k_B T} \right], \quad (2.3)$$

où  $z$  est l'état d'ionisation ( $z = 1$  pour les atomes neutres,  $z = 2$  pour les atomes ionisés une fois, etc.),  $g_{z-1}(q)$  et  $g_{z-1}(p)$  sont respectivement les facteurs de dégénérescence des niveaux d'énergie  $E_{z-1}(q)$  et  $E_{z-1}(p)$ , et  $U(T)$  la fonction de partition  $U(T) = \sum_j g_{z-1}(j) \exp(-E_j/k_B T)$ .

L'équilibre de Boltzmann ne peut être vérifiée que si la fonction de distribution en vitesse des électrons et des atomes dans l'état  $z - 1$  est maxwellienne (équation 2.1). L'inverse n'est cependant pas vrai : une distribution maxwellienne ne garantit pas forcément que les niveaux d'excitation des atomes soient à l'équilibre de Boltzmann. Il faut aussi que le nombre de collisions soit suffisamment élevé. Dans ces conditions, l'intensité des raies d'émission du plasma pourra être corrélée aux différentes populations des niveaux excités à l'aide de l'équation 2.3, pour une espèce donnée. Dans le cas où l'équilibre de Boltzmann est atteint, la température  $T$  est la température dite d'excitation, qui sera notée  $T_{\text{exc}}$  tout au long de ce mémoire. Contrairement à la température  $T$  apparaissant dans l'équation 2.1, celle incluse dans l'équation 2.3 ne représente pas une température cinétique.

### 2.1.1.3 Loi de Saha - définition de la température d'ionisation

La loi de Saha décrit l'équilibre entre les ionisations par collisions électron-ion et les recombinaisons à trois corps :



où  $A(p)$  est un atome neutre de niveau d'énergie  $p$  et  $A(1)^+$  est un atome ionisé une fois dans son état fondamental. Comme pour le cas de l'équilibre de Boltzmann, les électrons doivent également avoir une fonction de distribution des vitesses maxwellienne.

L'équilibre des populations entre deux niveaux d'ionisation consécutifs ( $z$  et  $z - 1$ ) d'une même espèce atomique est décrit par :

$$\frac{n_e n_z}{n_{z-1}} = \frac{2U_z(T)}{U_{z-1}(T)} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{z-1} - E'}{k_B T}\right), \quad (2.5)$$

où  $m_e$  est la masse électronique,  $h$  est la constante de Planck et  $E'$  est une correction (un abaissement) de l'énergie potentielle d'ionisation de l'espèce la moins ionisée ( $z-1$ ) dû aux interactions coulombiennes avec les particules du plasma. Nous reviendrons sur cet abaissement à la section 2.3.3. La température associée à l'équilibre de Saha est la température dite d'ionisation, qui sera notée  $T_{\text{ion}}$  tout au long de ce mémoire.

De façon similaire à la loi de Boltzmann, la température d'ionisation dont il est question ici décrit l'équilibre des taux de réactions d'ionisation et de recombinaison, et non pas une température cinétique.

#### 2.1.1.4 Loi de Planck

La loi de Planck, ou la loi du corps noir, décrit l'équilibre entre la matière et le rayonnement par l'équilibre entre l'émission et l'absorption (spontanée et stimulée) de photons :

$$A(p) \longleftrightarrow A(q) + h\nu \quad (2.6)$$

$$A(p) + h\nu \longleftrightarrow A(q) + h\nu + h\nu \quad (2.7)$$

La loi de Planck décrit la puissance émise par unité de volume et d'angle solide par le rayonnement d'un corps noir à l'équilibre avec son environnement, et le rayonnement émis à une longueur d'onde donnée ne dépend que de la température. Un gaz pour lequel la loi de Planck est vérifiée ne peut donc émettre de raies, et il est considéré comme étant optiquement

épais : son émission est celle d'un corps noir. Dans un plasma d'ablation, la loi de Planck ne peut être vérifiée qu'aux premiers instants au coeur du plasma, bien avant les fenêtres temporelles qui nous intéressent. Elle pourra donc être ignorée dans nos conditions.

## 2.1.2 Types d'équilibre thermodynamiques

### 2.1.2.1 Équilibre thermodynamique complet

Lorsqu'il y a équipartition statistique de l'énergie entre les particules composant le plasma, ce dernier est à l'équilibre thermodynamique (ÉT). Les collisions élastiques entre les particules doivent être suffisamment fréquentes pour que le plasma soit thermalisé, c'est-à-dire que l'énergie cinétique moyenne soit la même pour toutes les espèces. De plus, chacune des réactions inélastiques impliquant des atomes et molécules se voit exactement compensée par sa réaction inverse, c'est-à-dire qu'il y a *microréversibilité*. Les quatre lois (Maxwell, Boltzmann, Saha et Planck) sont alors vérifiées. L'équilibre thermodynamique au sens strict implique que la température soit constante dans le temps, uniforme spatialement et qu'une seule température caractérise les particules et le champ de radiation. Dans ce cas, bien sûr, les températures cinétiques, d'excitation et d'ionisation sont égales, et ce, pour toutes les espèces présentes.

### 2.1.2.2 Équilibre thermodynamique local

Un plasma d'ablation est en détente spatio-temporelle, caractérisé par des gradients de température abrupts, et de plus, des photons s'en échappent. Certains échanges inélastiques d'énergie ne peuvent être compensés par leur réaction opposée, ce qui empêche la microréversibilité. En particulier, la loi de Planck n'est plus valide. Bien qu'un plasma ne soit pas à l'équilibre strict, il est possible, en considérant un volume suffisamment petit, que les variations spatiales

de température et de densité électronique y soient très faibles. Si, de plus, le temps de désexcitation radiatif dans le volume est négligeable devant le temps entre les collisions inélastiques interespèces, il y a *compensation impropre*, c'est-à-dire que les excitations par collisions compensent pour les désexcitations radiatives. Dans ces conditions, les lois de Boltzmann et de Saha peuvent être vérifiées localement. On parle alors d'équilibre thermodynamique local (ÉTL). Celui-ci se caractérise par une seule température pour toutes les espèces, mais celle-ci peut varier spatialement.

Puisque l'ÉTL n'est possible qu'en régime collisionnel, il est associé aux plasmas possédant une forte densité électronique. Certains critères permettent de déterminer une densité électronique critique sous laquelle l'ÉTL est impossible, le taux de collisions devenant trop faible pour assurer la compensation impropre. En particulier, on emploie couramment le critère de McWhirter ([McWhirter, 1965](#), p.206) :

$$n_e \geq n_c = 1,6 \times 10^{12} \sqrt{T_e} (\Delta E)^3, \quad (2.8)$$

où  $T(K)$  est la température électronique à l'équilibre et  $\Delta E$  (en eV) est la différence entre le niveau d'énergie et n'importe quel niveau d'énergie voisin pour laquelle la condition est respectée. Ce critère s'applique à des plasmas à l'état stationnaire ou quasi stationnaire. En raison de la nature transitoire d'une plume d'ablation laser, ce critère est toutefois insuffisant pour garantir l'état d'ÉTL, comme il a été démontré notamment par [Barthélémy et al. \(2005\)](#). Ainsi, bien que le nombre de collisions soit très élevé dans les plasmas qui nous intéressent, la question de l'écart de l'écart à l'ÉTL demeure une question ouverte.

## 2.2 Élargissement et profil des raies d'émission d'un plasma

La mesure de l'élargissement des raies d'émission peut donner accès à certains paramètres du plasma. Par exemple, l'élargissement Stark donne accès à la densité électronique alors que l'élargissement Doppler permet de déterminer la température cinétique. Les raies sont cependant simultanément élargies pour différentes raisons, notamment l'instrumentation, et il est donc nécessaire de bien établir les différentes causes d'élargissement et de les séparer.

Les caractéristiques (densité des différentes espèces et températures) des plasmas induits par laser varient sur plusieurs ordres de grandeur sur quelques microsecondes. L'évolution de la forme de la raie est donc très dynamique et son étude nécessite une résolution temporelle.

Cette section du mémoire passe rapidement en revue les différents mécanismes susceptibles de modifier le profil des raies spectrales utilisées. Nous discutons également de l'émission du continuum et de l'autoabsorption.

### 2.2.1 Élargissement instrumental

L'élargissement instrumental (ou résolution spectrale instrumentale) résulte de la dispersion causée par les différentes composantes du système optique, laquelle tend vers une forme gaussienne. Une méthode simple permettant de déterminer l'élargissement instrumental consiste à observer une raie dont on sait la largeur faible. L'observation de raies d'émission provenant de décharges à basse pression (Wiese, 1965), ou encore d'un plasma induit par laser à un temps très tardif (par exemple, Aguilera et Aragón, 1999) sont de bons moyens.

Dans notre cas, l'élargissement instrumental du système optique complet a été déterminé en observant une raie du fer neutre à l'état de trace à 30  $\mu\text{s}$  après l'impulsion laser (voir figure 2.1). À ce moment, la densité électronique est inférieure à  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et toutes les autres causes

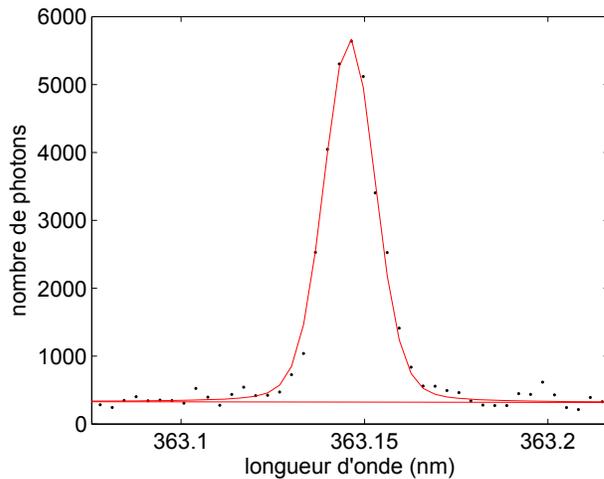


Figure 2.1 – Raie du Fe I à 363,1463 nm, 30  $\mu$ s après la fin de l’impulsion laser, durée d’exposition de 900 ns, réseau 3600 traits/mm. Les causes d’élargissement propres au plasma sont négligeables devant l’élargissement instrumental. Le trait continu (profil gaussien pur), est le résultat d’un ajustement d’un profil de Voigt sur les points expérimentaux.

d’élargissement sont négligeables. Des raies issues d’une lampe au mercure (253,65 nm) et au néon (335,42 nm et 453,78 nm) ont également été observées, à des fins de comparaisons. Sur la plage des longueurs d’onde observées, nous avons noté que l’élargissement dépend peu de la longueur d’onde, sa variation étant inférieure à l’écart-type de quatre mesures.

En supposant que le profil convolué de la raie est de type Voigt, nous avons déterminé au moyen d’un ajustement paramétrique que le profil est de type gaussien, avec une largeur à mi-hauteur de 0,015 nm lorsque le spectromètre utilisé (Pi-Acton SpectraPro SP-2758 de Princeton Instruments) est muni d’un réseau à 3600 traits/mm et de 0,04 nm pour un réseau à 1800 traits/mm. La largeur des fentes a été tenue constante à 50  $\mu$ m. Aucune correction due à la réponse spectrale de l’instrumentation n’a été effectuée avant l’ajustement du profil de Voigt, la réponse spectrale étant supposée constante sur une telle largeur.

### 2.2.2 Élargissement naturel

Le temps de vie  $\delta t$  d’un atome dans un état excité étant limité, de par le principe d’incertitude d’Heisenberg ( $\delta t \delta E \geq \hbar$ ), il s’ensuit que les niveaux d’énergie impliqués subissent chacun un

certain « étalement »  $\delta E$ . Dans le cas particulier où l'atome excité n'est pas perturbé par une autre particule du plasma, le temps de vie de l'état excité est alors maximal et il n'est limité que par l'émission spontanée, et par conséquent, l'élargissement est dit *naturel* et sera minimal. Ce type d'élargissement donne lieu à un profil de raie de forme lorentzienne.

La contribution de l'élargissement naturel à la largeur de la raie s'exprime, pour une transition entre les niveaux d'énergie  $q \rightarrow p$ , sous la forme :

$$\delta\lambda_{naturel} = \frac{\lambda^2 A_{qp}}{2\pi c}, \quad (2.9)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde centrale,  $A_{qp}$  est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée et  $c$  est la vitesse de la lumière. Par exemple, la transition Fe I  $3p^6 3d^7 ({}^4F) 4p \rightarrow 3p^6 3d^7 ({}^4F) 4s$  à  $\lambda = 373,49$  nm pour laquelle  $A_{qp} = 0,902 \times 10^8 s^{-1}$  (temps de vie  $\approx 11$  ns) a un élargissement naturel de  $\delta\lambda_{naturel} = 6,7 \times 10^{-6}$  nm. Cet élargissement est négligeable devant les autres élargissements, y compris la fonction d'appareil de notre dispositif (section 2.2.1).

### 2.2.3 Élargissement par effet de pression

L'élargissement par effet de pression regroupe les élargissements attribuables aux perturbations causées par les microchamps électriques imputables aux particules environnantes, à l'intérieur du plasma.

Les types d'élargissements par effet de pression susceptibles d'être observés dans nos plasmas d'ablation sont brièvement décrits ci-dessous.

### 2.2.3.1 Élargissement par effet Stark

L'élargissement Stark résulte de la perturbation d'un atome émetteur par les (micro)champs électriques des particules chargées (électrons et ions) situées à proximité. En effet, la présence d'un champ électrique lève la dégénérescence des niveaux d'énergie qui se scindent en plusieurs niveaux discrets dont la séparation est fonction de l'intensité du champ électrique, donc de la distance avec la particule perturbatrice. L'effet statistique de l'ensemble des charges autour des atomes émetteurs conduit à un spectre continu plutôt que discret, se traduisant par un élargissement de la raie.

Si la particule émettrice est un dipôle, l'élargissement Stark est l'intensité du champ électrique. Il n'est dominant que pour les atomes hydrogénoïdes et conduit à un élargissement symétrique. Dans ce mémoire, on utilise entre autres la transition  $H_\alpha$  ( $\lambda = 656,2$  nm) de la série de Balmer de l'hydrogène. Dans ce cas, l'expression paramétrique de la densité électronique (Ashkenazy *et al.*, 1991; Kepple et Griem, 1968) est :

$$n_e = 8,02 \times 10^{12} \left( \frac{\delta\lambda_S}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.10)$$

où  $\delta\lambda_S$  (en Å) est la largeur à mi-hauteur de la raie, et  $\alpha_{1/2}$  (également en Å) un paramètre d'élargissement dont la valeur numérique dépend de la densité électronique et très légèrement de la température<sup>1</sup>. La valeur de  $\alpha_{1/2}$  est tabulée par Griem (1974) et donnée en annexe (tableau C.2). Une expression issue de l'interpolation graphique des paramètres  $\alpha_{1/2}$  suit le tableau. Elle tient compte à la fois des contributions électronique et ionique quasi-statique. Selon Griem (1997), la raie  $H_\alpha$  n'est sensible à l'autoabsorption qu'à des densités électroniques supérieures à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

---

1. Comme il sera mentionné plus loin, l'élargissement Stark est surtout dû aux électrons, et la température dont il est question est conséquemment celle des électrons. Mais puisque le paramètre dépend faiblement de la température, l'élargissement Stark n'est pas affecté de façon significative si l'état d'ETL n'est pas atteint.

Pour les atomes non hydrogénoïdes, l'élargissement est quadratique, c'est-à-dire proportionnel au carré du champ électrique. L'élargissement de la raie est généralement asymétrique (Konjević, 2001). De plus, la longueur d'onde est décalée par rapport à sa valeur nominale  $\lambda_0$ , habituellement vers le rouge (Thakur et Singh, 2007). Parce que le décalage est proportionnel au carré du champ électrique (donc proportionnel au carré de la charge), il est le même que les perturbateurs soient chargés négativement ou positivement.

L'expression paramétrique de la pleine largeur à mi-hauteur par élargissement Stark des raies d'atomes neutres, non hydrogénoïdes et simplement ionisés est (Bekefi *et al.*, 1976) :

$$\delta\lambda_S[\text{\AA}] = \underbrace{2w\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)}_{\substack{\text{contribution} \\ \text{électronique}}} + \underbrace{3.5A\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left[1 - BN_D^{-1/3}\right]}_{\text{correction ionique}} \cdot w\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (2.11)$$

où  $B = 1.2$  (ions) ou  $3/4$  (neutres) [sans unité],  $N_D$  étant le nombre de particules dans la sphère de Debye, soit :

$$N_D = 1.72 \times 10^9 \cdot \frac{T(\text{eV})^{3/2}}{n_e(\text{cm}^{-3})^{1/2}}. \quad (2.12)$$

Les paramètres  $w$  [en  $\text{\AA}$ ] et  $A$  [sans unité] sont indépendants de la densité électronique et varient lentement avec la température électronique. Lorsque la contribution des ions est négligeable, le paramètre  $w$  est la demi-largeur à mi-hauteur de la largeur Stark de la raie pour une densité électronique de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Le nombre de particules dans la sphère de Debye doit être suffisamment faible (mais non nul) afin que les interactions entre les charges perturbatrices soient négligeables. L'équation 2.11 suppose que les interactions sont à courte portée, ce qui n'est plus vérifié si  $N_D \approx 1$  ( $n_e > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). De plus, au-delà de cette limite, les charges perturbatrices

ont une densité si élevée qu'elles interagissent entre elles, violant ainsi l'hypothèse d'interactions binaires de la théorie. À des densités inférieures à  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , l'élargissement Stark devient du même ordre que d'autres types d'élargissements (Bekefi *et al.*, 1976), notamment celui lié à la structure fine (Pastor *et al.*, 2001).

Dans le contexte du LIPS, l'apport des ions est généralement considéré négligeable pour les transitions des émetteurs ionisés, comme Al II 281.62 nm, pour lequel il constitue à peine de 2% de l'élargissement total (Sabsabi et Cielo, 1995). La contribution des ions est plus importante pour les raies neutres, comme Fe I à 538,34 nm, pour laquelle omettre la contribution ionique surestime la densité électronique par 20 à 30% (Bengoechea *et al.*, 2005). L'erreur est plus importante pour le coeur de la plume où la densité ionique est plus élevée.

En négligeant la contribution ionique, l'élargissement est approximé par :

$$\delta\lambda_{1/2} \cong 2w \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right). \quad (2.13)$$

Le paramètre  $w$  (l'élargissement de référence) dépend faiblement de la température électronique. Dans un plasma d'ablation en détente, la température diminue en fonction du temps, mais dans l'intervalle qui nous concerne ( $T_{exc} \approx 20\,000$  à  $2000$  K), la variation de  $w$  est inférieure à un facteur 2, et en pratique, on utilise une valeur constante. La détermination de la densité électronique à l'aide de l'élargissement Stark conduit à une incertitude de 20% si la raie employée est une transition d'un atome neutre et de 30% pour une raie ionique (Bekefi *et al.*, 1976).

Tel que mentionné plus haut, l'élargissement Stark quadratique s'accompagne d'un décalage de la raie. Ce dernier ne sera pas utilisé pour évaluer la densité dans ce travail, puisqu'il est beaucoup plus sensible à la température que l'élargissement, et également moins précis (Bekefi *et al.*, 1976).

### 2.2.3.2 Élargissement par interaction résonnante

L'élargissement par résonance se produit lorsqu'un des niveaux (supérieur ou inférieur) d'une transition est lié au fondamental par une transition dipolaire. L'atome émetteur peut alors entrer en interaction – dite résonnante – avec un second atome identique au niveau fondamental. Cette interaction varie comme  $1/r^3$  (Gornushkin *et al.*, 1999; Konjević, 1999; Thorne *et al.*, 1999). Cet élargissement est symétrique et n'induit pas de décalage notable de la fréquence de la raie.

Ce type d'élargissement joue un rôle important pour les atomes en quantité significative comme l'aluminium dans le cadre de ce mémoire. En général, les paramètres Stark tabulés dans la littérature prennent en compte la contribution de l'élargissement de résonance. Celle-ci a été obtenue à partir de données expérimentales relatives à des plasmas divers qui ne sont pas nécessairement des plasmas laser. Dans ces conditions, il faut garder en mémoire que dans les conditions qui nous concernent, la fraction de l'élargissement dû à l'interaction résonnante pourrait être différente.

Pour les éléments à l'état de traces (fer et magnésium), leur faible densité relative nous incite à supposer que leur élargissement par résonance est négligeable. Concernant l'aluminium majoritaire, les paramètres Stark seront tirés autant que possible de travaux d'ablation laser, c'est-à-dire dans des conditions similaires aux nôtres. Le lecteur voulant calculer l'élargissement de résonance est référé à Konjević (1999) et à Ali et Griem (1965).

### 2.2.3.3 Élargissement de Van der Waals

Cet élargissement est dû à la perturbation causée par une particule neutre d'espèce différente de l'espèce perturbée, ou encore lorsque l'atome perturbateur est de la même espèce, mais que la transition dont il est question n'est pas résonnante. Cette interaction à courte portée est

habituellement modélisée par une relation proportionnelle à  $1/r^6$  pour l'attraction et à  $1/r^{12}$  pour la répulsion, conformément au potentiel de Lennard-Jones (bien que la puissance exacte de  $r$  n'ait pas une grande influence). Cet élargissement devient relativement important dans les zones de forte densité atomique, mais faiblement ionisées (Trassy et Tazeem, 1999). On évalue la contribution de ce type d'élargissement à moins de 0,002 nm pour les raies d'Al dans un plasma d'aluminium produit dans l'air à la pression atmosphérique (Colón *et al.*, 1993).

## 2.2.4 Élargissement par effet Doppler

Lorsqu'un atome émetteur se déplace vers le détecteur à une vitesse relative  $v$ , l'observateur voit la longueur d'onde du photon émis diminuer d'un facteur  $v/c$ . Inversement, le détecteur enregistre une longueur d'onde accrue lorsque l'atome s'éloigne à la même vitesse. Ainsi, pour un grand nombre d'atomes émetteurs en mouvement dont la distribution en vitesse est maxwellienne, la distribution spectrale des photons est de forme gaussienne, centrée sur la longueur d'onde  $\lambda_0$  d'émission de l'atome au repos. Plus la température des espèces est élevée, plus la raie est élargie.

La largeur à mi-hauteur (LMH) d'une raie élargie par l'effet Doppler, lorsque les atomes radiatifs ont une distribution maxwellienne des vitesses (non relativistes), s'écrit :

$$\frac{\delta\lambda_D}{\lambda_0} = 7,16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (2.14)$$

où  $\delta\lambda_D$  est la largeur à mi-hauteur due à l'effet Doppler, en nm,  $\lambda_0$  la longueur d'onde centrale de la raie,  $T$  la température cinétique de l'émetteur (en Kelvin) et  $M$  est la masse relative, exprimée en u.m.a.

Dans notre dispositif, pour que l'élargissement Doppler des atomes de fer ( $M = 55,85$ ) soit du même ordre de grandeur que la fonction instrumentale, soit  $0,015$  nm, et en considérant, par exemple, la raie à  $\lambda = 373,49$  nm, il faudrait une température cinétique de l'ordre de  $175\,000$  K, ce qui est irréaliste. Nous ignorerons donc l'effet Doppler.

### 2.2.5 Continuum

Dans les premiers instants d'existence de la plume, le degré d'ionisation est élevé et des recombinaisons électron-ion puis moléculaires se produisent de façon importante. Un continuum de radiation est alors émis, dû au Bremsstrahlung et aux recombinaisons radiatives.

Le Bremsstrahlung (de l'allemand *bremsen* « freiner » et *Strahlung*, « rayonnement ») consiste en une émission d'un photon lorsque qu'un électron libre est brusquement décéléré (transition entre deux états libres, ou encore deux trajectoires hyperboliques) lors d'une interaction avec un ion, en présence d'un champ de radiation.

L'autre source de continuum, la recombinaison radiative, se produit lorsqu'un électron libre est capturé par un ion, et passe d'un état libre à un état lié de moindre énergie, c'est-à-dire d'une orbite hyperbolique à une orbite fermée.

### 2.2.6 Autoabsorption et renversement de raie

À faible densité d'atomes, l'intensité des raies observées est proportionnelle à la densité d'espèces émettrices. Ce n'est plus vrai à plus forte densité d'atomes, la relation entre l'intensité d'une raie et la densité de l'espèce émettrice pouvant ne plus être linéaire à cause de la réabsorption des photons par un atome du plasma. On parle alors d'opacité optique de la raie.

L'absorption de la radiation dépend de la densité de la population des atomes dans le niveau inférieur de la transition et de son intensité. Un des effets de l'autoabsorption est d'aplanir de façon subtile le centre des raies, ce qui a pour conséquence d'augmenter leur largeur à mi-hauteur. Une mauvaise évaluation de ce phénomène peut mener à une surévaluation de l'élargissement Stark, et conséquemment de la densité électronique. Un autre effet est d'uniformiser l'intensité des raies les plus intenses<sup>2</sup>, ce qui pose problème à la détermination des intensités relatives entre les différentes raies, faussant les résultats se basant sur l'équilibre de Boltzmann ou de Saha (nous y reviendrons à la section 2.3). Cet effet se fait surtout sentir pour les transitions dont le niveau inférieur d'énergie est le fondamental ou encore un niveau métastable (Kuhn, 1969, p.83).

Un autre phénomène d'absorption est le renversement de raie (traduction littérale de *self-reversal*), lequel est typique d'un plasma inhomogène. Si la température en périphérie d'un plasma est inférieure à celle en son coeur, il y a alors moins d'atomes excités, et donc plus d'absorption que d'émission. Il en résulte une absorption nette des photons s'échappant du coeur du plasma, d'où un aplanissement de l'intensité de la raie puis un creusement de son profil (Thorne *et al.*, 1999, p.217). Voir figure 2.2.

S'il est aisé de reconnaître une raie renversée, reconnaître une raie autoabsorbée n'est pas toujours immédiat. La façon la plus simple, mais pas toujours possible, est de s'assurer que l'intensité de la raie observée ait une réponse linéaire avec la concentration de l'élément dans l'échantillon, en supposant une ablation stœchiométrique (Aragón *et al.*, 2004). Une autre méthode consiste à calculer le coefficient d'autoabsorption afin de pouvoir comparer l'intensité de la raie autoabsorbée à l'intensité qu'elle aurait sans autoabsorption (Le Drogoff *et al.*, 2001),

---

2. Le cas extrême d'autoabsorption mène au rayonnement de corps noir.

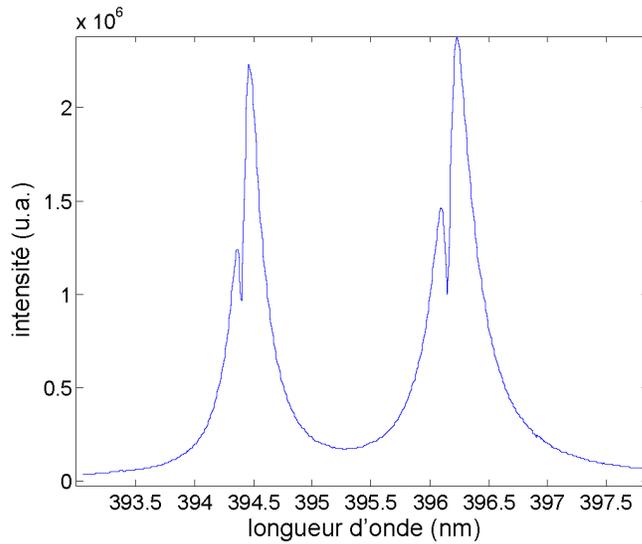


Figure 2.2 – Renversement des raies 394,4 et 396,15 nm. Délais 600 ns, intégration sur 200 ns. On y voit clairement un décalage des raies, dû à l’effet Stark. La région renversée n’est pas décalée, le décalage Stark étant absent en périphérie du plasma où la densité de charges est négligeable. Source : Données non publiées de [Barthélémy \(2004\)](#).

ce qui demande tout de même de connaître la densité d’atomes au niveau inférieur<sup>3</sup>. Quelques autres méthodes pour évaluer la profondeur optique ont été recensées par [Konjević \(1999\)](#). Cependant, bien que des efforts aient été déployés pour tenir compte de l’autoabsorption de certaines raies ([Bredice et al., 2006](#); [D’Angelo et al., 2008](#); [Lazic et al., 2001](#); [Sherbini et al., 2007](#)), il est beaucoup plus simple et fiable de s’en tenir aux raies dont l’autoabsorption est négligeable, lorsque c’est possible.

## 2.3 Les diagnostics employés

Nous avons caractérisé le plasma d’ablation au moyen de trois différentes techniques. L’élargissement Stark nous permettra de déterminer la densité électronique. Afin de déterminer la température d’excitation (selon l’équilibre de Boltzmann), nous nous servirons des diagrammes dits de Boltzmann, et finalement nous estimerons la température d’ionisation à l’aide de dia-

3. [Le Drogoff et al. \(2001\)](#) ont utilisé une raie ionique d’aluminium (élément majoritaire de la cible), et ont estimé une densité d’atome égale à la densité électronique, en supposant le nombre d’atomes ionisés deux fois négligeable.

grammes dits de Saha-Boltzmann. Ces méthodes sont décrites ci-bas. Les mesures sont intégrées spatialement, mais résolues temporellement.

### 2.3.1 Densité électronique – Élargissement Stark

Si la composante lorentzienne de la raie est dominée par l'effet Stark, la mesure de sa largeur donne directement la densité électronique. Rappelons que l'élargissement (la largeur à mi-hauteur) d'une raie d'un atome non hydrogénoïde par effet Stark (dû aux seuls électrons, dans la mesure où la contribution des ions est négligeable) est donné par la relation 2.13. Pour la raie  $H_\alpha$ , on a

$$n_e = 8,02 \times 10^{12} \left( \frac{\delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.15)$$

où  $\alpha_{1/2}$  est en Å.

À l'instar de [Sabsabi et Cielo \(1995\)](#) et de [Colón \*et al.\* \(1993\)](#), les transitions Al III 360,2 nm et Al III 361,2 nm n'ont pas été observées, alors que ce sont des raies intenses qui devraient être facilement visibles. Conséquemment, on supposera que la densité électronique est approximativement égale à la densité d'atomes d'aluminium ionisé une fois. Notons que cela n'implique pas qu'il n'existe pas d'aluminium ionisé deux fois. En effet, si leur temps de vie est suffisamment long<sup>4</sup>, il est possible que ces ions se désexcitent par collision plutôt que de manière radiative. Cette possibilité sera néanmoins ignorée.

Dans le cadre de ce travail, la déconvolution des raies expérimentales ayant un profil de Voigt en leurs composantes lorentzienne et gaussienne est effectuée à l'aide de l'algorithme de [Humlicek \(1982\)](#), déjà utilisé par [Christova \*et al.\* \(2004\)](#) et [Gornushkin \*et al.\* \(2008\)](#). À noter,

4. Le temps de vie de Al III 360,2 nm est de 67 ns (correspondant à la probabilité de transition de  $1,49 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ), et de 6,7 ns ( $1,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) pour Al III 361,2 nm, comparativement à 2,6 ns ( $3,83 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) pour Al II 281,62 nm

l'algorithme ne déconvolue pas au sens strict : il s'agit plutôt d'un ajustement paramétrique (les deux paramètres sont les largeurs à mi-hauteur gaussienne et lorentzienne) afin que le profil de Voigt synthétique coïncide aux points expérimentaux par ajustement non linéaire des moindres carrés.

Puisque la fonction instrumentale domine l'élargissement Doppler dans nos conditions, l'élargissement gaussien a été imposé comme étant la largeur à mi-hauteur de la fonction instrumentale, nous permettant d'obtenir directement l'élargissement lorentzien pour les calculs de la densité électronique par effet Stark.

Le profil de Voigt ne prend pas en considération l'asymétrie des raies, et des tentatives récentes d'incorporer des profils lorentziens asymétriques à des algorithmes de déconvolution ont été contestées (Milosavljević et Poparić, 2001, 2003; Nikolić *et al.*, 2003). La plupart des expérimentateurs choisissent plutôt d'ignorer l'asymétrie et d'ajouter des incertitudes allant jusqu'à 25% aux paramètres d'élargissement Stark (Nikolić *et al.*, 2001). Nous ferons de même.

### 2.3.2 Température d'excitation – Diagramme de Boltzmann

Comme mentionné lors de la présentation de la loi de Boltzmann (p.21), si les collisions électroniques assurent l'équipartition de l'énergie, les différents niveaux d'excitation devraient être peuplés tels que décrits par la loi de Boltzmann (à moins d'autoabsorption).

L'intensité d'une raie observée pour une transition entre deux niveaux  $p$  et  $q$  ( $p > q$ ) est directement proportionnelle à la densité d'espèce au niveau  $p$  :

$$I_{pq} = A_{pq}n_p h\nu_{pq} = A_{pq}n_p h \frac{c}{\lambda_{pq}}, \quad (2.16)$$

où  $A_{pq}$  est la probabilité de transition du niveau  $p$  vers le niveau  $q$ , et  $\nu_{pq}$  et  $\lambda_{pq}$  sont la fréquence et la longueur d'onde de la transition  $p \rightarrow q$ . D'après la loi de Boltzmann (équation 2.3, p.21), la densité du niveau supérieur de la transition est exprimée selon :

$$n_{z-1}(p) = n_{z-1} \frac{g_{z-1}(q)}{U(T)} \exp \left[ -\frac{E_{z-1}(q)}{k_B T} \right], \quad (2.17)$$

ce qui, inséré dans l'équation 2.16 et linéarisé, donne la relation :

$$\ln \left( \frac{I_{pq} \lambda_{pq}}{A_{pq} g_p} \right) = -\frac{E_p}{k_B T_{exc}} + K, \quad (2.18)$$

où  $K = \ln hcn_{z-1}/U(T)$  est une constante pour une température donnée. En traçant les logarithmes  $\ln(I_{pq} \lambda_{pq}/A_{pq} g_p)$  en fonction de l'énergie du niveau supérieur  $E_p$ , on obtient une droite dont la pente est  $-1/k_B T_{exc}$ .

Assimiler une température d'excitation à une température physique du plasma suppose l'ÉTL. Cependant, l'obtention d'une droite n'implique pas *sine qua non* que l'état d'ÉTL est atteint, puisqu'il faut également que toutes les espèces aient la même température d'excitation, laquelle doit également être la même que la température d'ionisation (selon Saha) de chacune des espèces.

L'utilisation de raies provenant d'une variété de niveaux d'énergie, sur une large plage d'énergie, réduit l'incertitude sur la détermination de la température. Finalement, les raies employées doivent être optiquement minces, c'est-à-dire qu'elles doivent provenir d'éléments présents en faible quantité. Il est possible, si on a accès à des courbes d'intensité en fonction de la proportion d'atomes dans la cible (appelées « courbes de croissance »), d'apporter une correction numérique pour tenir compte de l'autoabsorption, en supposant une ablation stœchiométrique (Aragón *et al.*, 2005). Dans notre cas, les diagrammes de Boltzmann sont obtenus à l'aide

de raies du fer provenant d'une cible d'aluminium contenant 0,65% de fer, de sorte que les raies peuvent être considérées comme étant optiquement minces (Aragón *et al.*, 2005; Bengoechea *et al.*, 2006).

### 2.3.3 Température d'ionisation – Diagramme de Saha-Boltzmann

La température d'ionisation  $T_{ion}$  peut être déterminée en comparant deux raies de niveaux d'ionisation successifs. À l'aide des équations 2.16, 2.17 et 2.5, l'expression du rapport de l'intensité des raies donne :

$$\frac{I_{ij}^z}{I_{mn}^{z-1}} = \frac{2}{n_e} \left( \frac{2\pi m_e k_B}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{g_i A_{ij}}{\lambda_{ij}} \right)_z \left( \frac{\lambda_{mn}}{g_m A_{mn}} \right)_{z-1} T_{ion}^{3/2} \exp\left( -\frac{E_I - E' + E_i^z - E_m^{z-1}}{k_B T_{ion}} \right), \quad (2.19)$$

où  $E_I$  est l'énergie d'ionisation de l'espèce la moins ionisée et  $E'$  est l'abaissement de ce potentiel dû aux interactions avec les particules du plasma.  $E_i^z$  et  $E_m^{z-1}$  sont les énergies des niveaux supérieurs des transitions ionique et neutre observées. La densité électronique est déterminée par l'élargissement Stark, le seul paramètre libre est la température d'ionisation.

L'équation 2.19 ne fait intervenir que deux raies spectrales, de sorte que la précision est limitée, notamment parce que les paramètres  $A$  des raies utilisées ont des incertitudes variant entre 10 et 50%. Il est possible d'obtenir un diagramme de type Boltzmann à partir de l'équation 2.19, ce qui augmente la précision de la température mesurée (Bye et Scheeline, 1993; Tognoni *et al.*, 2006). Après linéarisation :

$$\ln \left( \frac{I_{ij}^z A_{mn}^{z-1} g_m^{z-1} \lambda_{ij}^z}{I_{mn}^{z-1} A_{ij}^z g_i^z \lambda_{mn}^{z-1}} \right) = \ln \left( \frac{2(2\pi m_e k_B)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{n_e} T_{ion}^{3/2} \right) - \frac{E_I - E' + E_i^z - E_m^{z-1}}{k_B T_{ion}}. \quad (2.20)$$

En mettant le côté gauche de l'équation 2.20 en fonction de  $E_I - E' + E_i^z - E_m^{z-1}$ , on obtient une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température d'ionisation.

Le facteur correctif de l'énergie d'ionisation  $E'$  n'est pas connu pour l'aluminium, cependant, ce facteur correctif ne modifie en rien la pente de nos graphiques (donc nos mesures de température), il ne fait que décaler l'axe des abscisses d'une constante et ne modifie que l'ordonnée à l'origine. Notons que l'ordonnée à l'origine donne une mesure de la densité électronique, mais le diagramme n'étant pas très sensible aux variations de  $n_e$ , et le facteur d'abaissement de l'énergie n'étant pas connu, l'incertitude sur l'ordonnée à l'origine est très élevée.

## 2.4 Conclusions

Ce chapitre a été consacré à une revue des propriétés générales des plasmas transitoires produits par laser à la pression atmosphérique et aux méthodes de diagnostic qui s'y s'appliquent. Dans le chapitre suivant, nous présenterons notre montage expérimental ainsi que les raies spectrales utilisées dans le cadre de ce mémoire.

## Références

- J.A. AGUILERA et C. ARAGÓN. A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure. *Applied Physics A (Materials Science Processing)*, A69: 475 – 478, 1999. ISSN 0947-8396. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s003390051443>.
- A.W. ALI et H.R. GRIEM. Theory of resonance broadening of spectral lines by atom-atom impacts. *Physical Review*, 140 (4A): A1044–A1049, 1965. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1044>.
- C. ARAGÓN, F. PEÑALBA et J.A. AGUILERA. Spatial characterization of laser-induced plasmas : distributions of neutral atom and ion densities. *Applied Physics A (Materials Science Processing)*, A79 (4-6): 1145 – 1148, 2004. ISSN 0947-8396. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2689-8>.
- C. ARAGÓN, F. PEÑALBA et J.A. AGUILERA. Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 60 (7-8): 879 – 887, 2005. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.015>.
- J. ASHKENAZY, R. KIPPER et M. CANER. Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on Stark broadening of hydrogen lines. *Physical Review A*, 43 (10): 5568 – 5574, 1991. ISSN 1050-2947. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.43.5568>.
- O. BARTHÉLÉMY. *Caractérisation d'un plasma d'aluminium créé par interaction laser-matière à bas-flux sous environnement atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2004.
- O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT, S. LAVILLE, F. VIDAL, M. CHAKER, B. LE DROG OFF, T.W. JOHNSTON et M. SABSABI. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied Spectroscopy*, 59 (4): 529 – 536, 2005. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-59-4-529>.
- G. BEKEFI, C. DEUTSCH et B. YAAKOBI. Spectroscopic Diagnostics of Laser Plasmas. In G. BEKEFI, éditeur. *Principles of Laser Plasmas*, chapitre 13, pages 549–669. John Wiley & Sons, New York, 1976. ISBN 0471063452.
- J. BENGOCHEA, J.A. AGUILERA et C. ARAGON. Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of Stark broadening parameters. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 61 (1): 69 – 80, 2006. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.11.003>.

- J. BENGOCHEA, C. ARAGON et J.A. AGUILERA. Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 60 (7-8): 897 – 904, 2005. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.019>.
- F. BREDICE, F.O. BORGES, H. SOBRAL, M. VILLAGRAN-MUNIZ, H.O. DI ROCCO, G. CRISTOFORRETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, L. PARDINI, A. SALVETTI et E. TOGNONI. Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in Laser Induced Breakdown Spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 61 (12): 1294 – 1303, 2006. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2006.10.015>.
- C.A. BYE et A. SCHEELINE. Saha-boltzmann statistics for determination of electron temperature and density in spark discharges using an echelle/CCD system. *Applied Spectroscopy*, 47 (12): 2022 – 2030, 1993. ISSN 0003-7028. URL <http://www.ingentaconnect.com/content/sas/sas/1993/00000047/00000012/art00009>.
- M. CHRISTOVA, E. CASTANOS-MARTINEZ, M.D. CALZADA, Y. KABOUZI, J.M. LUQUE et M. MOISAN. Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure. *Applied Spectroscopy*, 58 (9): 1032 – 1037, 2004. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/0003702041959415>.
- C. COLÓN, G. HATEM, E. VERDUGO, P. RUIZ et J. CAMPOS. Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum. *Journal of Applied Physics*, 73 (10): 4752 – 4758, 1993. ISSN 0021-8979. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.353839>.
- C.A. D'ANGELO, D.M. DÍAZ PACE, G. BERTUCCELLI et D. BERTUCCELLI. Laser induced breakdown spectroscopy on metallic alloys : Solving inhomogeneous optically thick plasmas. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63 (3): 367 – 374, 2008. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.049>.
- I.B. GORNUSHKIN, L.A. KING, B.W. SMITH, N. OMENETTO et J.D. WINEFORDNER. Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 54 (8): 1207 – 1217, 1999. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00064-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00064-6).
- I.B. GORNUSHKIN, M. MUELLER, U. PANNE et J.D. WINEFORDNER. Insights into linear and rank correlation for material identification in laser-induced breakdown spectroscopy and other spectral techniques. *Applied Spectroscopy*, 62 (5): 542 – 553, 2008. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/000370208784344505>.
- H. R. GRIEM. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge Monographs on Plasma Physics. Cambridge University Press, 1997. ISBN 9780521619417. Réimpression 2005.

- H.R. GRIEM. *Spectral Line Broadening by Plasmas*. Pure and Applied Physics. Academic Press, New York, 1974. ISBN 0123028507.
- R.H. HUDDLESTONE et S. LEONARD, éditeurs. *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, New York, 1965.
- J. HUMLICEK. Optimized computation of the Voigt and complex probability functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 27 (4): 437 – 44, 1982. ISSN 0022-4073. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4073\(82\)90078-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4073(82)90078-4).
- P. KEPPEL et Hans R. GRIEM. Improved Stark profile calculations for the hydrogen lines  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  and  $H_\delta$ . *Phys. Rev.*, 173 (1): 317–325, Sep 1968. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.173.317>.
- N. KONJEVIĆ. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines : present status and applications. *Physics Reports*, 316 (6): 339 – 401, août 1999. ISSN 0370-1573. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0370-1573\(98\)00132-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0370-1573(98)00132-X).
- N. KONJEVIĆ. On the use of non-hydrogenic spectral line profiles for plasma electron density diagnostics. *Plasma Sources Science and Technology*, 10 (2): 356 – 363, 2001. ISSN 0963-0252. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/10/2/325>.
- H.G. KUHN. *Atomic spectra*. Academic Press, New York, 1969. Seconde édition.
- V. LAZIC, R. BARBINI, F. COLAO, R. FANTONI et A. PALUCCI. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 56 (6): 807 – 820, 2001. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00211-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00211-7).
- B. LE DROGOTT, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, O. BARTHÉLÉMY, T.W. JOHNSTON, S. LAVILLE, F. VIDAL et Y. VON KAENEL. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 56 (6): 987 – 1002, 2001. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00187-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00187-2).
- R.W.P. McWHIRTER. Spectral intensities. In *Huddleston et Leonard (1965)*, chapitre 5, pages 201–264.
- V. MILOSAVLJEVIĆ et G. POPARIĆ. Atomic spectral line free parameter deconvolution procedure. *Physical Review E*, 63 (3): 036404 – 1, 2001. ISSN 1063-651X. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.63.036404>.
- V. MILOSAVLJEVIĆ et G. POPARIĆ. Reply to "Comment on 'atomic spectral line-free parameter deconvolution procedure'". *Physical Review E*, 67 (5): 58402 – 1, 2003. ISSN 1063-651X. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.67.058402>.

- D. NIKOLIĆ, S. DJUROVIĆ, Z. MIJATOVIĆ et R. KOBILAROV. Comment on "Atomic spectral line-free parameter deconvolution procedure". *Physical Review E*, 67 (5): 58401 – 1, 2003. ISSN 1063-651X. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.67.058401>.
- D. NIKOLIĆ, Z. MIJATOVIĆ, S. DJUROVIĆ, R. KOBILAROV et N. KONJEVIĆ. Deconvolution of plasma broadened non-hydrogenic neutral atom lines. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 70 (1): 67 – 74, 2001. ISSN 0022-4073. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4073\(00\)00123-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4073(00)00123-0).
- R. PASTOR, M.A. GIGOSOS et M.Á. GONZÁLEZ. Fine structure effects in the hydrogen Balmer- $\alpha$  line. *Spectral Line shapes : Volume 11, 15th ICSLS*, 559 (1): 79–81, 2001. URL <http://link.aip.org/link/?APC/559/79/1>.
- M. SABSABI et P. CIELO. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Applied Spectroscopy*, 49 (4): 499 – 507, 1995. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-49-4-499>.
- A.M.E. SHERBINI, T.E. SHERBINI, H. HEGAZY, G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI, L. PARDINI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI et E. TOGNONI. Measurement of the Stark broadening of atomic emission lines in non- optically thin plasmas by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 40 (4): 643 – 658, 2007. ISSN 0038-7010. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00387010701300958>.
- S.N. THAKUR et J.P. SINGH. Fundamentals of LIBS. In J.P. SINGH et S.N. THAKUR, éditeurs. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, chapitre 1, pages 3–22. Elsevier, Amsterdam, 2007. ISBN 978-0-444-51734-0.
- A. THORNE, U. LITZÉN et S. JOHANSSON. *Spectrophysics : Principles and Applications*. Springer, 1999. ISBN 3540651179.
- E. TOGNONI, V. PALLESCHI, M. CORSI, G. CRISTOFORETTI, N. OMENETO, I. GORNUSHKIN, B.W. SMITH et J.D. WINEFORDNER. From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy : a complex route to quantitative analysis. In A. W. MIZIOLEK, V. PALLESCHI et I. SCHECHTER, éditeurs. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy : Fundamentals and Applications*, chapitre 3, pages 122–170. Cambridge University Press, New York, 2006. ISBN 0521852749.
- C. TRASSY et A. TAZEEM. Simulation of atomic and ionic absorption and emission spectra for thermal plasma diagnostics : Application to a volatilization study in a plasma jet. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 54 (3-4): 581 – 602, 1999. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00014-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00014-2).
- W.L. WIESE. Line broadening. In Huddleston et Leonard (1965), chapitre 6, pages 265–318.

# Chapitre 3

## Montage et protocole expérimentaux, choix des raies utilisées

### 3.1 Montage expérimental

La chambre d'ablation que nous avons utilisée est présentée en détails à la figure A.1, en annexe. Elle est formée d'une cavité cruciforme en aluminium sur laquelle ont été installés les différents appareils. Cette chambre a été originalement conçue pour opérer sous atmosphère contrôlée, par contre, des impondérables de nature expérimentale (fuites dans le moteur servant au déplacement de l'échantillon) nous ont contraint à restreindre les mesures à la pression atmosphérique dans l'air.

Le laser employé est le [Continuum PowerLite Precision II 8030](#), avec une durée d'impulsion de 6-8 nanosecondes, utilisé à une cadence de tir de 15 Hz. La tache focale était légèrement ellipsoïde (axes majeur et mineur de 0,8 et 0,6 mm, respectivement) et sa surface de 0,38 mm<sup>2</sup>. L'énergie du laser était réglée à 38 mJ, de façon à ce que la fluence sur la cible soit de 10 J/cm<sup>2</sup>.

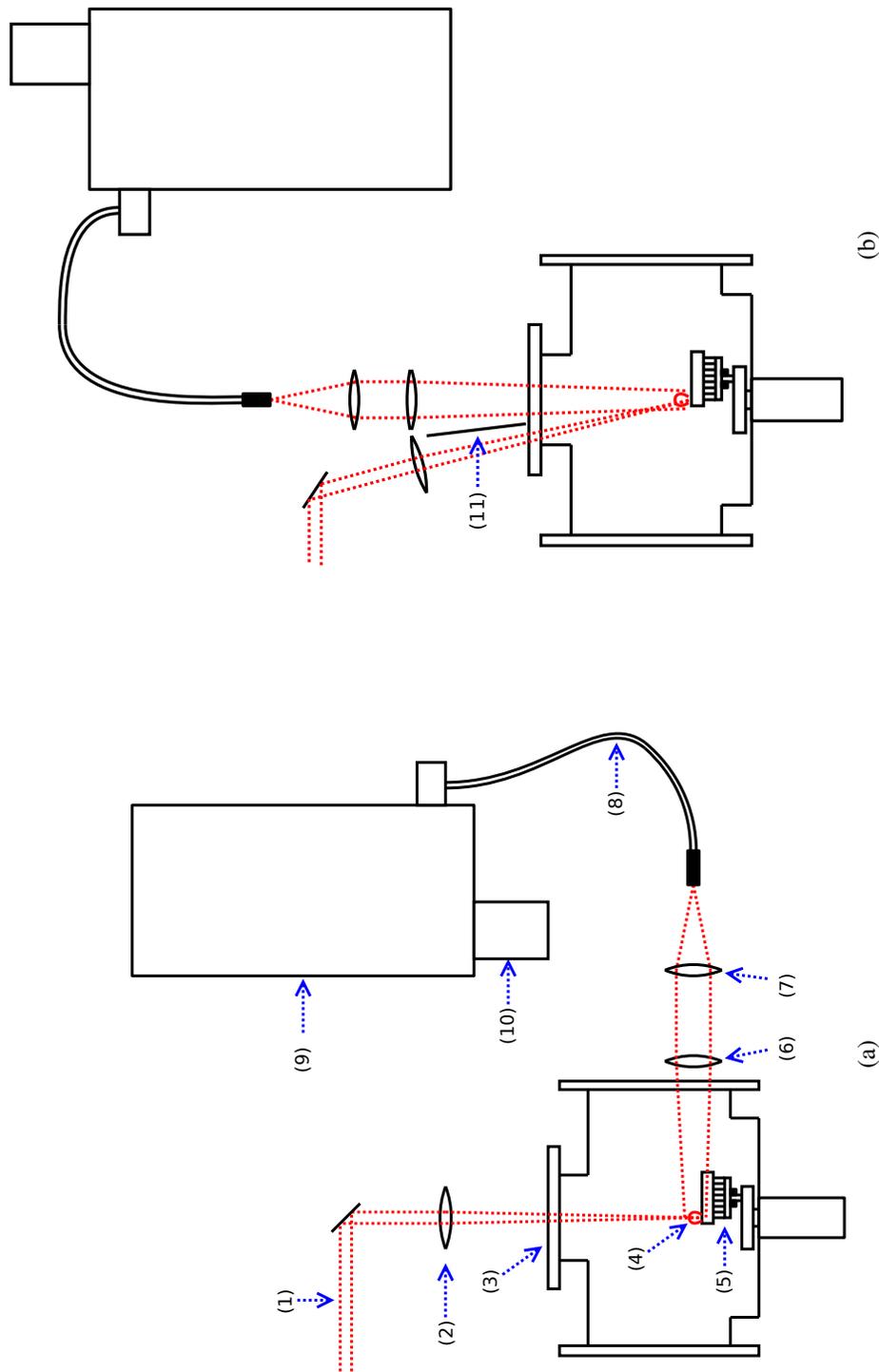
Le spectromètre qui a été utilisé est le [Pi-Acton SpectraPro SP-2758](#) de [Princeton Instruments](#) (focale de 750 mm, largeur de fentes de 50  $\mu$ s), et la caméra CCD intensifiée est le modèle [Pi-Max Gen II](#) (1024×1024 pixels), également de [Princeton Instruments](#).

L'émission du plasma est captée par un système de deux lentilles et la lumière collectée est focalisée sur une fibre optique éclairant le spectromètre. Le système d'acquisition des mesures est présenté à la figure 3.1. Lorsque le signal est capté latéralement, le faisceau laser est à incidence normale par rapport à la cible, et lorsque le signal est capté axialement, l'angle d'incidence du laser est inférieur à 5 degrés par rapport à la normale de la cible. Un système mécanique permet à la cible de se déplacer de façon continue, afin d'éviter que le laser ne creuse un cratère dans la cible (Fig. A.2, en annexe). Ce système transforme le mouvement rotatif du moteur en mouvement rotatif et translationnel de la cible. En raison de ses nombreuses pièces mobiles, ce dispositif mécanique n'a pas permis d'obtenir une résolution spatiale adéquate et par conséquent ce mémoire ne présentera que les résultats intégrés spatialement. Pour cette raison, aucun diaphragme n'a été utilisé afin de collecter un maximum de signal.

## **3.2 Méthode d'acquisition et d'analyse des spectres d'émission**

Afin d'obtenir des raies spectrales d'intensité exploitable, la caméra est réglée pour accumuler le signal sur plusieurs tirs distincts (toujours dans la même fenêtre temporelle), ce qui améliore le rapport signal/bruit. Selon l'intensité des raies composant chacune des fenêtres spectrales, de 200 à 1000 tirs ont été nécessaires.

Un programme, développé par l'auteur de ce mémoire, se servant d'algorithmes reconnus (Humlicek, 1982; Schreier, 1992) déjà utilisés par d'autres équipes de recherche (Aragón *et al.*, 1999), ajuste des profils de Voigt aux différentes raies des spectres acquis, de façon itérative, prenant en considération les raies voisines superposées et le bruit (continuum). Puisque dans



Figures 3.1 – Schéma du montage en intégration spatiale : (a) observation latérale et (b) observation axiale. Composantes : (1) laser ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ); (2) lentille convergente ( $f = 50 \text{ cm}$  et  $\varnothing = 2 \text{ cm}$ ); (3) hublot quartz; (4) plasma; (5) mécanisme de mouvement de la cible (voir figure A.2); (6 et 7) lentilles convergentes ( $\varnothing = 7 \text{ cm}$ ,  $f = 40 \text{ cm}$  et  $5,5 \text{ pouces}$ , respectivement) montées sur cavalier à déplacement micrométrique; (8) fibre optique de quartz; (9) spectromètre Pi-Acton SpectraPro SP-2758 (Princeton Instruments); (10) caméra CCD intensifiée Pi-Max Gen II 1024x1024 pixels (Princeton Instruments); (11) panneau séparateur pour isoler le signal émis du plasma de la réflexion de l'impulsion laser sur le hublot.

nos conditions, la composante gaussienne est limitée à la fonction d'appareil, cette composante est imposée et le programme n'ajuste que la composante lorentzienne du profil de Voigt.

En ce qui a trait aux incertitudes, chaque prise de la caméra (qui est elle-même une intégration sur 200 à 1000 tirs) a été répétée 4 fois. L'écart-type de ces 4 fois consistait notre incertitude sur l'élargissement lorentzien. En guise d'exemple, l'incertitude sur la densité électronique d'une raie d'un atome non hydrogénoïde peut être calculée à l'aide de l'équation 2.15 :

$$\Delta n_e = \frac{\Delta(\delta\lambda_{1/2})}{2w} 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \quad (3.1)$$

où  $\Delta(\delta\lambda_{1/2})$  est l'incertitude (l'écart-type) sur la demi-largeur à demi-hauteur (en Å comme pour  $w$ ).

À cette incertitude s'ajoute l'incertitude sur le paramètre d'élargissement Stark  $w$  (voir tableau C.1 en annexe), mais comme cette incertitude est systématique (elle affecte tous les points de façon similaire), elle est représentée différemment sur les graphiques, soit par un « couloir » en pointillé indiquant que la courbe de densité électronique pourrait être déplacée vers le haut ou vers le bas (voir figure 3.2). Comme nous allons le justifier plus loin, nous nous intéressons moins à la valeur précise de la densité électronique qu'à son comportement en fonction du temps. Sur ce comportement, l'incertitude sur le paramètre Stark  $w$  n'a aucune influence.

Les délais entre le tir laser et le début du temps d'intégration du signal par la caméra sont regroupés en annexe dans les tableaux B.1 et B.2. Ils ont été calculés par le logiciel d'acquisition WinSpec/32 (version 2.5.23.0) de la caméra ICCD, en fonction d'une décroissance exponentielle de l'intensité en fonction du « temps de visibilité » typique des raies, soit 10  $\mu\text{s}$  pour les ions et 30  $\mu\text{s}$  pour les neutres.

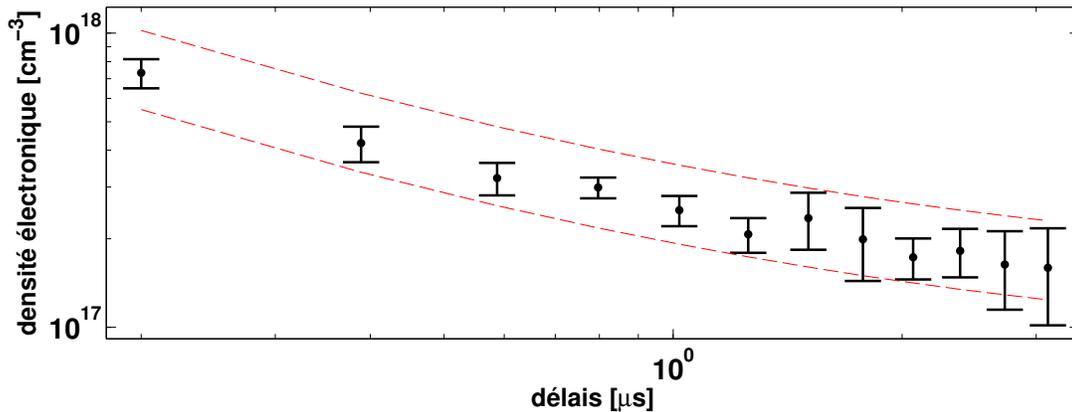


Figure 3.2 – Incertitudes sur la densité électronique. Les barres d’erreurs expriment l’incertitude statistique expérimentale alors que le couloir en pointillé représente l’incertitude systématique liée à la valeur du paramètre Stark  $w$ , c’est-à-dire que les points expérimentaux peuvent être déplacés *en bloc* vers le haut ou vers le bas, dans la limite des pointillés.

### 3.3 Choix des raies spectrales utilisées pour les mesures de densité électronique

Nous avons travaillé avec deux cibles d’aluminium, fournies par Alcan. Une de ces cibles contenait 0,65% de fer (#29 au catalogue Alcan), et l’autre 0,10% de magnésium (#1 au catalogue). L’homogénéité des cibles est garantie par le manufacturier. Nous présenterons les raies d’atomes non hydrogénoïdes d’abord (les raies neutres et ionisées), puis la raie de l’hydrogène  $H_{\alpha}$ , que nous avons également observée. Les paramètres Stark des raies utilisées pour les calculs de densité électronique sont regroupés dans le tableau C.1, en appendice.

#### 3.3.1 Raies d’éléments non hydrogénoïdes neutres

Plusieurs transitions ont été retenues pour l’évaluation de la densité électronique. Les transitions de l’aluminium sont évidemment particulièrement intenses, mais l’autoabsorption sévère oblige l’utilisation d’éléments à l’état de traces (<1%), au prix d’une intensité beaucoup plus

faible. Trouver une raie du fer neutre pour déterminer l'élargissement Stark n'est pas chose aisée : très minces, la plupart deviennent plus étroites que la fonction d'appareil dès les premières microsecondes. Nous avons dû nous contenter de raies minces, ce qui restreint la quantité de mesures utilisables. Dans le contexte du LIPS, [Aguilera et Aragón \(2008\)](#) ont déterminé l'élargissement expérimental de quelques raies minces par simple comparaison avec la raie à 538,34 nm provenant de cibles à haute teneur en fer<sup>1</sup>. Parmi ces raies, nous avons sélectionné celle à 376,72 nm qui était bien isolée. Le paramètre  $w$  publié par [Aguilera et Aragón](#) comprend à la fois l'élargissement par les électrons et par les ions, et comme les conditions expérimentales semblables aux nôtres, les élargissements autres que Stark et la fonction d'appareil sont implicitement considérés.

Concernant le magnésium neutre, nous avons sélectionné la raie Mg I à 516,73 nm, déjà utilisée par [Liu \*et al.\* \(2000\)](#) et par [Lazic \*et al.\* \(2007\)](#). Selon ces derniers, cette raie, qui appartient à un triplet, a un rapport d'intensité avec les autres raies du triplet identique au rapport de la force d'oscillateur répertorié par la banque de données de NIST, ce qui constitue un indice fort que ces raies ne sont pas autoabsorbées. Le paramètre  $w$  que nous avons utilisé pour cette raie est le fruit de calculs ([Griem, 1964](#)), puisque nous n'avons pas pu trouver de paramètre expérimental.

### 3.3.2 Raies d'éléments non hydrogénéoïdes ionisés

La raie de l'aluminium ionique retenue est la raie à 281,618 nm, laquelle est communément utilisée par nombre d'équipes de recherche ([Aragón \*et al.\*, 2006](#); [Barthélémy \*et al.\*, 2005](#); [Colao](#)

---

1. La raie du fer neutre à 538,34 nm est couramment utilisée dans le contexte LIPS car elle présente un élargissement appréciable et un facteur d'élargissement Stark connu avec précision ([Freudenstein et Cooper, 1979](#)). Mais puisque c'est une raie très peu intense, elle nécessite une cible de composition de plus de 50% de fer afin de devenir exploitable ([Aguilera et Aragón, 2007](#)), alors que la concentration de fer dans nos cibles est de seulement 0,69%.

*et al.*, 2002; Sabsabi et Cielo, 1995). Le paramètre  $w$  utilisé a été déterminé expérimentalement par Colón *et al.* (1993) dans un plasma produit par laser en comparant la largeur de cette raie à celle d'une raie de référence bien documentée.<sup>2</sup> Les auteurs ont calculé que le coefficient d'absorption de cette raie était négligeable, ce qui a été confirmé plus récemment par Le Drogoff *et al.* (2001). Quant à l'élargissement résonnant, Colón *et al.* l'estiment à 14%, ce dont leur paramètre Stark expérimental tient compte.

Nous avons également utilisé la raie du Fe II à 261,19 nm. Son paramètre Stark a été calculé pour une température de 10 000 K, typique de nos plasmas, par Dimitrijevic (1995).<sup>3</sup> Finalement, nous avons eu recours à la raie Mg I à 280,27 nm dont Jones *et al.* (1972) ont déterminé le paramètre  $w$  à l'aide d'une décharge dans un tube à basse pression d'hélium et d'hydrogène, contenant des impuretés de magnésium. Cette raie a d'ailleurs été utilisée par Detalle *et al.* (2001) pour un plasma d'ablation dans un contexte LIPS, et elle est considérée ne pas être autoabsorbée.

### 3.3.3 Hydrogène Balmer $\alpha$

La raie de l'hydrogène  $H_\alpha$  à 656,27 nm est également utilisée dans la littérature pour l'analyse par LIPS de gaz et d'aérosols ainsi que pour la caractérisation de cibles solides (Benedetti *et al.*, 2005). Samek *et al.* (2000) ont démontré que cette raie subissait probablement de l'autoabsorption lors de l'ablation de liquides puisqu'elle menait à une densité électronique d'un ordre de grandeur plus élevé que les autres raies de l'hydrogène ( $H_\beta$  et  $H_\gamma$ ). Cependant, plu-

---

2. En l'occurrence Al II 466,306 nm. Allen *et al.* (1975) ont déterminé le paramètre  $w$  à l'aide d'un tube à décharge à 2 Torr, rempli d'hélium (95%) et d'hydrogène (5%), et dont les électrodes étaient faites d'aluminium. La température électronique était de 18 500 K mais des valeurs de  $w$  ont été calculées pour différentes températures, dont 10 000 K, typique de nos plasmas.

3. Dimitrijevic a calculé le paramètre  $w$  pour une température électronique de 10 000 K à partir des données expérimentales de Purić *et al.* (1993) à une température de 30 000 K. Ces derniers se sont servis d'un plasma d'arc à basse pression (133 Pa) dans le SF<sub>6</sub>, muni d'électrodes de fer. La concentration de fer est estimée trop faible pour que ces raies puissent être autoabsorbées.

sieurs auteurs indiquent que cette raie n'est pas autoabsorbée si l'hydrogène ne provient que de l'humidité de l'air ambiant et si la densité électronique demeure inférieure à  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (De Giacomo *et al.*, 2008; El Sherbini *et al.*, 2006). L'incertitude sur la densité électronique obtenue par cette raie est de 10% (Griem, 1964).

## Références

- J.A. AGUILERA et C. ARAGÓN. Apparent excitation temperature in laser-induced plasmas. *Journal of Physics : Conference Series*, 59 (1): 210 – 17, 2007. ISSN 1742-6596. URL <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/046>.
- J.A AGUILERA et C. ARAGÓN. Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I : Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63 (7): 784 – 792, 2008. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.04.012>.
- A.W. ALLEN, M. BLAHA, W.W. JONES, A. SANCHEZ et H.R. GRIEM. Stark-broadening measurement and calculations for a singly ionized aluminium line. *Physical Review A (General Physics)*, 11 (2): 477 – 479, 1975. ISSN 0556-2791. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.11.477>.
- C. ARAGÓN, J.A. AGUILERA et F. PEÑALBA. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd :YAG laser. *Applied Spectroscopy*, 53 (10): 1259 – 1267, 1999. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/0003702991945506>.
- C. ARAGÓN, F. PEÑALBA et J.A. AGUILERA. Spatial distributions of the number densities of neutral atoms and ions for the different elements in a laser induced plasma generated with a Ni-Fe-Al alloy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2): 295 – 302, 2006. ISSN 1618-2642. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-0301-0>.
- O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, F. VIDAL, T.W. JOHNSTON, S. LAVILLE et B. LE DROG OFF. Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 60 (7-8): 905 – 914, 2005. ISSN 0584-8547.
- P.A. BENEDETTI, G. CRISTOFORRETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCI, L. PARDINI, A. SALVETTI et E. TONGNONI. Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 60 (11): 1392 – 1401, 2005. ISSN 05848547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.08.007>.

- F. COLAO, R. FANTONI, V. LAZIC et V. SPIZZICHINO. Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks - application on multi-layered ceramics and copper based alloys. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 57 (7): 1219 – 1234, 2002. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00054-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00054-X).
- C. COLÓN, G. HATEM, E. VERDUGO, P. RUIZ et J. CAMPOS. Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum. *Journal of Applied Physics*, 73 (10): 4752 – 4758, 1993. ISSN 0021-8979. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.353839>.
- A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, R. GAUDIUSO, G. CRISTOFORRETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI et E. TOGNONI. Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63 (9): 980 – 987, 2008. ISSN 05848547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.06.010>.
- V. DETALLE, R. HÉON, M. SABSABI et L. ST-ONGE. An evaluation of a commercial echelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 56 (6): 1011 – 1025, 2001. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00174-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00174-4).
- M.S. DIMITRIJEVIC. Stark broadening of singly-ionized iron spectral lines. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, 111: 565–567, 1995.
- A.M. EL SHERBINI, H. HEGAZY et Th.M. EL SHERBINI. Measurement of electron density utilizing the  $H_{\alpha}$ -line from laser produced plasma in air. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 61 (5): 532 – 539, 2006. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2006.03.014>.
- S. FREUDENSTEIN et J. COOPER. Stark broadening of Fe I 5383 Å. *Astronomy and Astrophysics*, 71 (3): 283 – 288, 1979. ISSN 0004-6361.
- H.R. GRIEM. *Plasma spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1964.
- J. HUMLICEK. Optimized computation of the Voigt and complex probability functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 27 (4): 437 – 44, 1982. ISSN 0022-4073. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4073\(82\)90078-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4073(82)90078-4).
- W.W. JONES, A. SANCHEZ, J.R. GRIEG et H.R. GRIEM. Measurement and calculation of the stark-broadening parameters for the resonance lines of singly ionized calcium and magnesium. *Physical Review A (General Physics)*, 5 (6): 2318 – 2328, 1972. ISSN 0556-2791. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.5.2318>.

- V. LAZIC, I. RAUSCHENBACH, S. JOVICEVIC, E.K. JESSBERGER, R. FANTONI et M. DI FINO. Laser induced breakdown spectroscopy of soils, rocks and ice at subzero temperatures in simulated martian conditions. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 62 (12): 1546 – 1556, 2007. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.006>.
- B. LE DROGOTT, J. MARGOT, M. CHAKER, M. SABSABI, O. BARTHÉLÉMY, T.W. JOHNSTON, S. LAVILLE, F. VIDAL et Y. VON KAENEL. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 56 (6): 987 – 1002, 2001. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00187-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00187-2).
- H. LIU, O.V. BORISOV, X. MAO, S. SHUTTLEWORTH et R.E. RUSSO. Pb/U fractionation during Nd :YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 54 (10): 1435 – 1442, 2000. ISSN 0003-7028. URL <http://dx.doi.org/10.1366/0003702001948565>.
- J. PURIĆ, S. DJENIŽE, A. SREĆKOVIĆ, S. BUKVIĆ, S. PIVALICA et J. LABAT. Stark widths of singly-ionized iron spectral lines. *Astronomy & Astrophysics Supplement Series*, 102 (3): 607 – 609, 1993. ISSN 0365-0138. URL <http://articles.adsabs.harvard.edu/full/1993A%26AS..102..607P>.
- M. SABSABI et P. CIELO. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Applied Spectroscopy*, 49 (4): 499 – 507, 1995. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-49-4-499>.
- O. SAMEK, D.C.S. BEDDOWS, J. KAISER, S.V. KUKHLEVSKY, M. LISKA, H.H. TELLE et J. YOUNG. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to *in situ* analysis of liquid samples. *Optical Engineering*, 39 (8): 2248 – 62, 2000. ISSN 0091-3286. URL <http://dx.doi.org/10.1117/1.1304855>.
- F. SCHREIER. The Voigt and complex error function : a comparison of computational methods. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 48 (5-6): 743 – 62, 1992. ISSN 0022-4073. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4073\(92\)90139-U](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4073(92)90139-U).

## Chapitre 4

# Mesure critique de la densité électronique intégrée spatialement

Ce chapitre présente les mesures de densités électroniques déterminées par l'élargissement Stark de plusieurs raies de différentes espèces, neutres et ionisées une fois, selon une observation axiale et transversale de la plume. Après avoir présenté nos observations, nous comparerons nos résultats avec ceux d'autres équipes de chercheurs et nous discuterons de nos résultats à la lumière de la littérature existante.

### 4.1 Observations expérimentales

#### 4.1.1 Densité électronique en fonction de l'espèce sondée, vue axiale

La figure 4.1 présente les profils temporels de la densité électronique obtenue par l'élargissement Stark de raies de plusieurs éléments non hydrogénoïdes neutres et ionisés et de la raie de l'hydrogène  $H_{\alpha}$ . Les incertitudes y ont été omises pour une meilleure visibilité. Dans tous les cas, on assiste à une décroissance rapide de la densité électronique, mais on voit clairement que les valeurs des densités électroniques varient de manière significative selon la raie utilisée.

Nous discuterons dans cette section des écarts observés en regroupant les raies en fonction de leur comportement.

#### 4.1.1.1 Comparaison parmi les raies ioniques et $H_\alpha$

Les profils temporels de la densité électronique obtenue à partir de l'élargissement Stark des raies Al II à 281,618 nm, Mg II à 280,27 nm, Fe II à 261,19 nm et  $H_\alpha$  à 656,3 nm sont présentés sur les figures 4.2a et 4.2b.

Puisque la source d'énergie permettant l'ionisation est limitée à l'impulsion laser (6-7 ns), le plasma d'ablation est donc en détente rapide, et la densité électronique (tout comme les températures, mais nous y reviendrons au chapitre suivant) diminue de plus d'un ordre de grandeur en l'espace d'à peine plus d'une microseconde (Fig. 4.2), dû principalement à l'expansion spatiale du plasma et à la thermalisation du plasma avec l'atmosphère. La décroissance de la densité électronique peut être décrite par une fonction de puissance  $n_e = n_{e,0}t^{-\gamma}$  (Rumsby et Paul, 1974) (les droites pleines dans les figures 4.2a et 4.2b). Selon le modèle théorique d'expansion d'un plasma induit par laser de Rumsby et Paul, un facteur  $\gamma = 3$  caractérise une détente adiabatique en 3 dimensions. Le facteur  $\gamma$  sera inférieur à 3 dans le cas où la diminution de la densité électronique due aux recombinaisons à trois corps ne peut être négligée lors de l'expansion. Selon la figure 4.2a, Al II et  $H_\alpha$  conduisent à une dépendance temporelle de la densité similaire (pentes du graphique logarithmique similaires, soient  $\gamma = 1,13 \pm 0,01$ , et  $\gamma = 1,15 \pm 0,02$ , respectivement), mais à un écart quantitatif de 40 à 50 %. Les densités électroniques tirées des éléments Fe II et Mg II (Fig. 4.2b) ont cependant une décroissance plus lente ( $\gamma = 0,58 \pm 0,06$ , et  $\gamma = 0,71 \pm 0,02$ , respectivement). Leurs valeurs absolues s'écartent quant à elles de 70 % après 200 ns, mais l'écart se réduit à 30 % après 3  $\mu$ s. Les paramètres  $\gamma$  sont regroupés dans le tableau 4.1 (p.61).

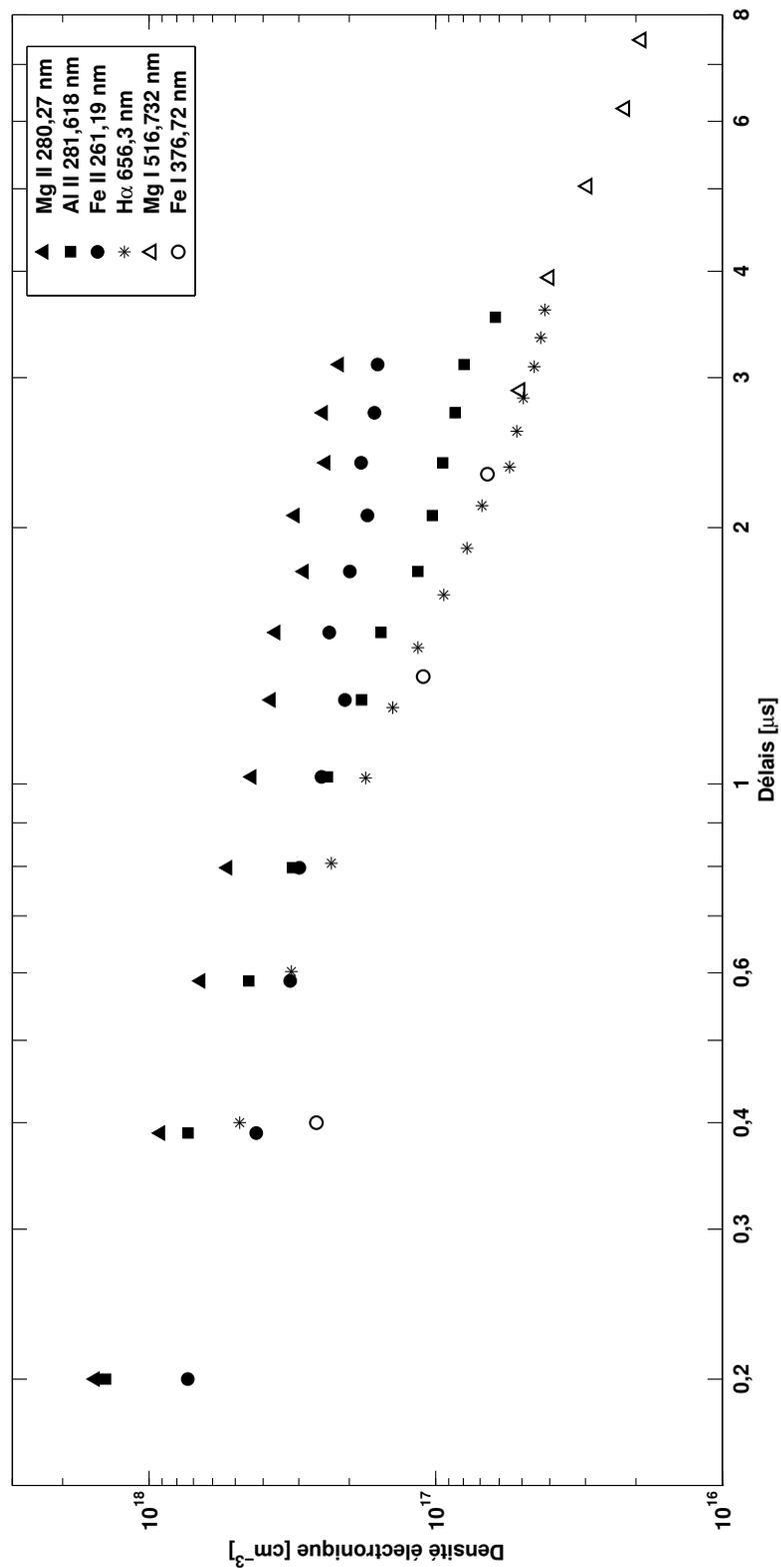


Figure 4.1 – Densité électronique selon les raies utilisées, vue axiale. Les incertitudes ont été omises pour une meilleure visibilité.

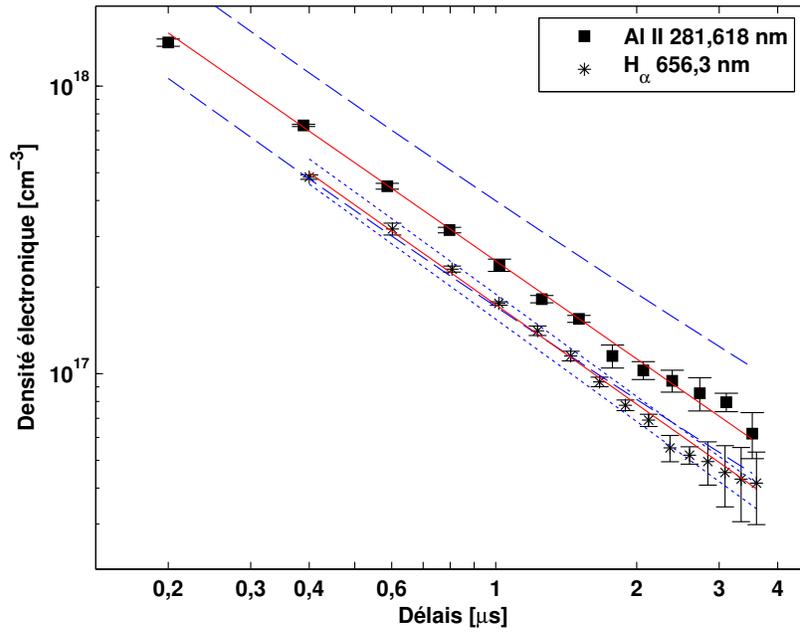
Dans tous les cas – sauf pour l'aluminium –, plusieurs raies différentes ont été utilisées, avec des résultats similaires.

#### **4.1.1.2 Comparaison parmi les raies neutres**

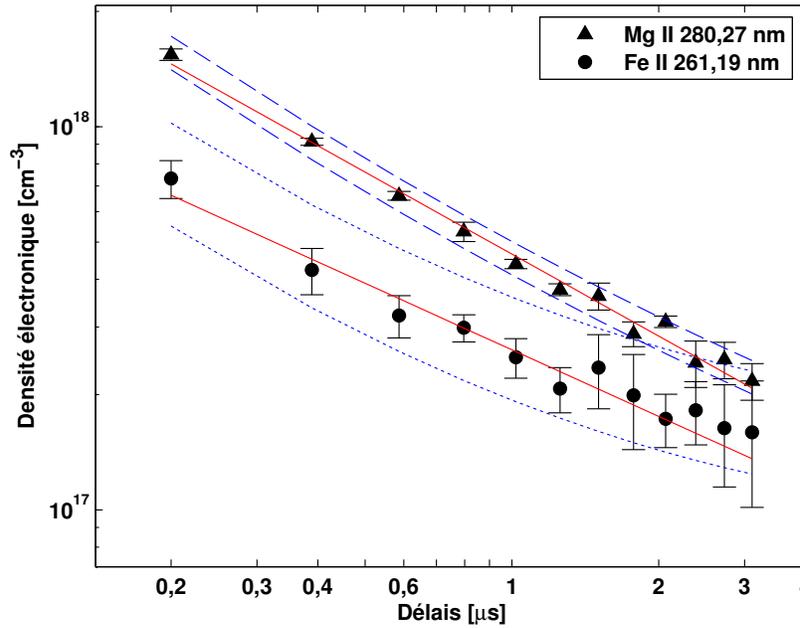
La figure 4.3 juxtapose les densités électroniques obtenues à partir d'éléments trace, soit Fe I à 376,72 nm et Mg I à 576,73 nm. Le paramètre Stark calculé et publié par Griem pour Mg I n'ayant pas d'incertitude, les mesures ne présentent pas de « couloir » tel que décrit à la section 3.2. Ainsi, les incertitudes sur cette raie ne reflètent que l'écart-type des différentes mesures que nous avons effectuées. La raie du Fe I donne peu de mesures, car étant particulièrement mince (comme toutes les raies du Fe I que nous avons observées), sa largeur atteint l'élargissement instrumental très rapidement. Quant aux mesures de la raie Mg I, elles sont plutôt tardives comparativement à celle de la raie Fe I, car Mg I à 516,73 nm subit l'interférence d'une autre raie voisine dans les premiers instants du plasma. Nous pouvons clairement voir que les valeurs de densité obtenues à partir de ces deux raies sont compatibles, à la fois au niveau du module et du comportement temporel.

#### **4.1.1.3 Comparaison selon les états d'ionisation**

Les figures 4.4a et 4.4a montrent la densité électronique obtenue à partir de raies provenant d'un même élément, mais d'un niveau d'ionisation différent. Bien évidemment, les raies d'éléments ionisés apparaissent tôt, dès que le continuum baisse suffisamment, alors que les raies neutres apparaissent plus tardivement, alors que le continuum a baissé en intensité et que les populations de neutres sont constituées suite à la recombinaison des ions. On voit clairement que la décroissance de la densité électronique est plus accentuée pour les neutres que pour les ions.



(a)



(b)

Figures 4.2 – Densité électronique comparée selon (a) Al II 281,618 nm et  $H_{\alpha}$  656,3 nm, (b) selon Fe II 261,19 nm et Mg II 280,27 nm. Les traits pointillés représentent le « couloir » lié à l'incertitude du paramètre Stark, tel que décrit à la section 3.2, alors que les traits pleins représentent une régression linéaire sur les logarithmes.

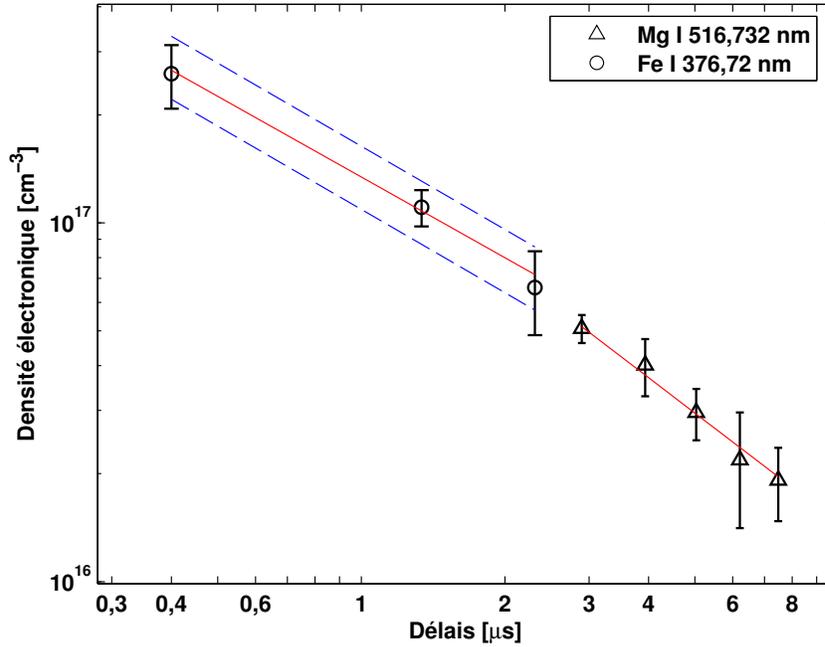
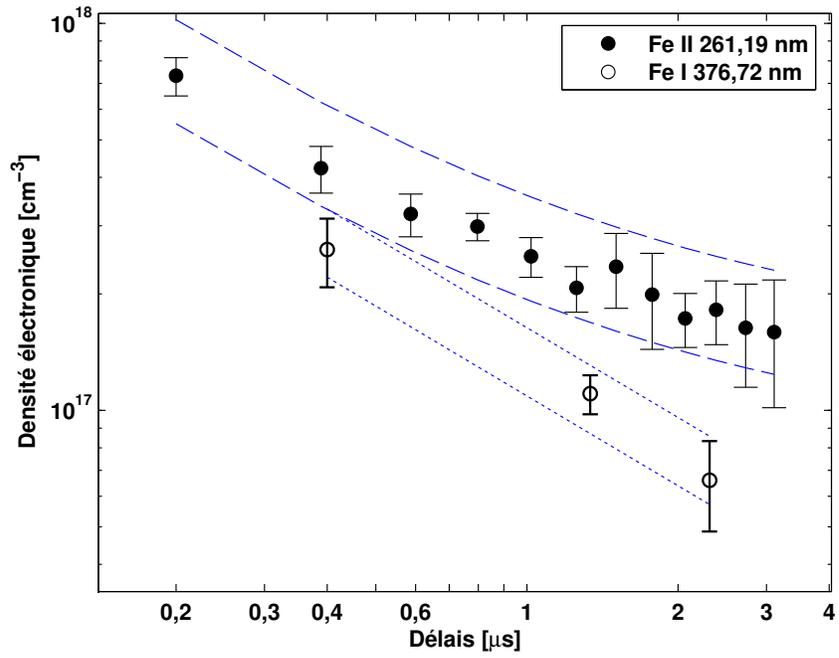


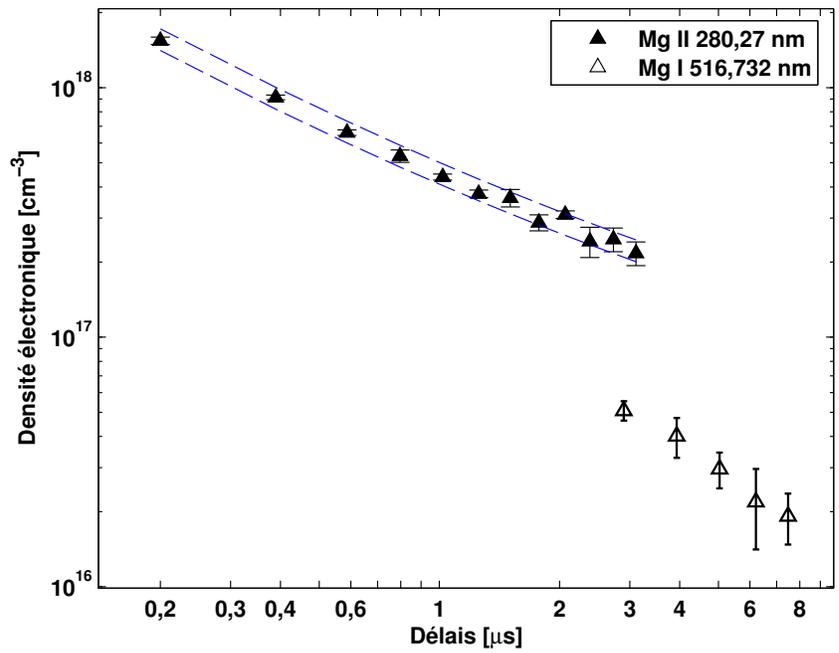
Figure 4.3 – Densité électronique comparée selon Fe I 376,72 nm et Mg I 516,73 nm, vue axiale. Les traits pointillés représentent le « couloir » lié à l’incertitude du paramètre Stark, tel que décrit à la section 3.2, alors que les traits pleins représentent une régression linéaire sur les logarithmes.

espèce	$\gamma$	$E_m$ (eV)
H $\alpha$ 656,3 nm	$1,15 \pm 0,02$	12,09
Al II 281,618 nm	$1,13 \pm 0,01$	11,82
Mg II 280,27 nm	$0,71 \pm 0,02$	4,42
Fe II 261,19 nm	$0,58 \pm 0,06$	4,79
Mg I 516,73 nm	$1,0 \pm 0,2$	5,11
Fe I 376,72 nm	$0,7 \pm 0,2$	4,73

Tableau 4.1 – Paramètres  $\gamma$  modélisant la décroissance de la densité électronique ( $n_e = n_0 t^{-\gamma}$ ) selon l’élargissement Stark des diverses raies observées. L’énergie du niveau supérieur de la transition est indiquée.



(a)



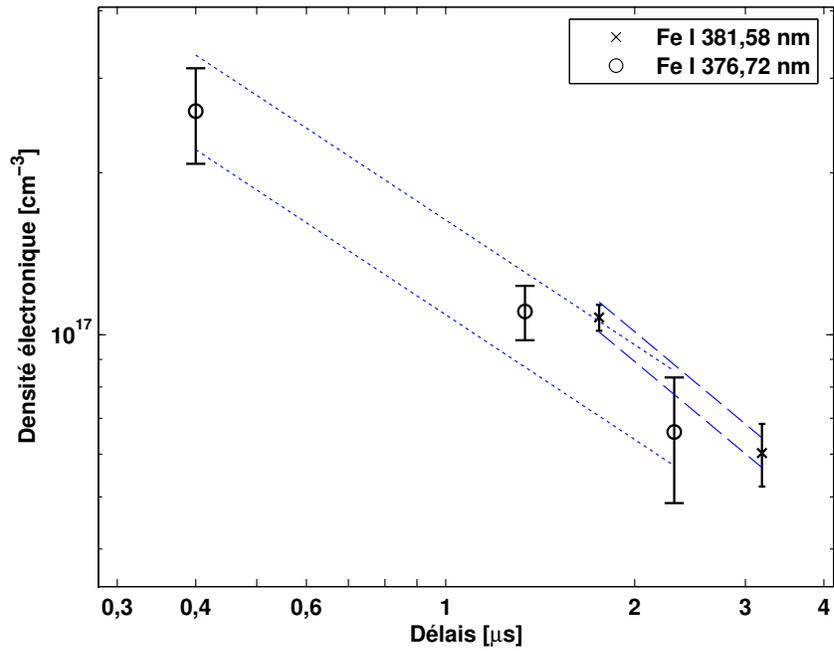
(b)

Figures 4.4 – Densité électronique selon une raie neutre et ionisée, vue axiale. (a) FeI 376,72 nm et FeII 261,19 nm, (b) MgI 516,732 nm et MgII 279,55 nm.

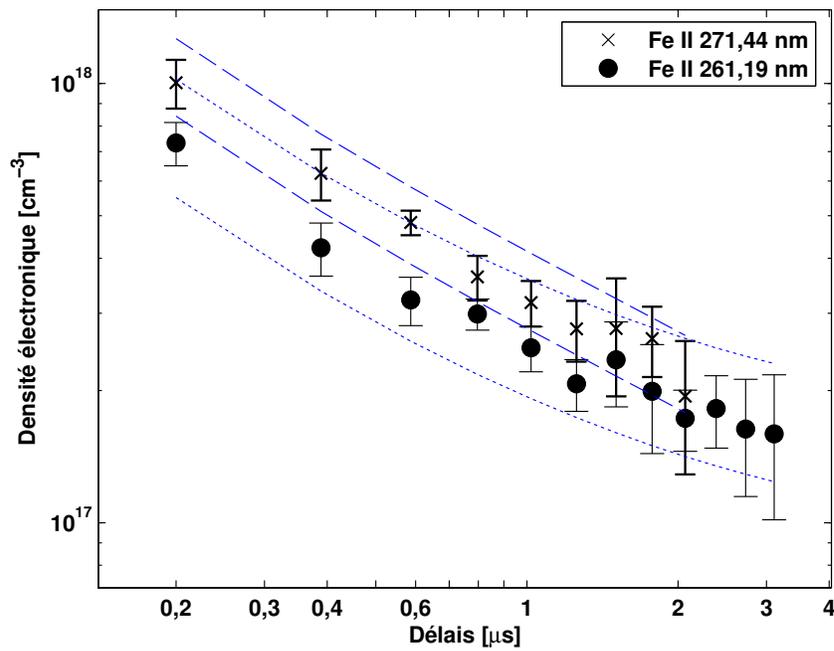
Afin de s'assurer que le comportement des raies étudiées soit représentatif de Fe I et de Fe II en général, des mesures supplémentaires ont été prises avec d'autres raies du fer. Les figures 4.5a et 4.5b montrent la densité électronique obtenue selon deux raies neutres (Fig. 4.5a) et deux raies ioniques (Fig. 4.5b). Notons cependant que les paramètres Stark  $w$  expérimentaux des deux raies du fer neutre proviennent de la même équipe de chercheurs, et ont été déterminés simultanément, avec le même dispositif suivant la même méthode. Nous pouvons donc nous attendre à une autocohérence entre ces raies, ce qui n'est cependant pas le cas des raies ioniques obtenues par différentes équipes de chercheurs et différentes méthodes (voir les références dans le tableau C.1 des paramètres Stark, en annexe). À l'intérieur des incertitudes, les valeurs de densités se recoupent à tout moment.

#### 4.1.2 Comparaison entre les observations axiale et latérale

Nous avons examiné l'influence de l'angle d'observation du plasma sur les mesures de densité électronique. Selon les figures 4.6a à 4.6d, les densités électroniques obtenues par observation axiale ou observation latérale sont tout à fait similaires pour une raie ionique donnée et pour la raie  $H_{\alpha}$ . Cela semble indiquer que l'observation représente une intégration sur le même volume de plasma. Tout au plus, on voit que les données en vue axiale ont tendance à persister plus longtemps qu'en vue latérale. Lorsque l'observation est latérale, les raies disparaissent dans le bruit plus rapidement, ce qui s'explique s'il est accepté que les raies des ions proviennent en bonne partie du front d'ionisation qui s'éloigne de la cible (nous y reviendrons plus loin lorsque nous discuterons de nos résultats à l'aide de la littérature). Cette zone sort du champ de vision du système optique latéral, ce qui n'est pas le cas selon l'angle d'observation axial (voir les croquis des systèmes optiques, figures 3.1). Les figures 4.7a et 4.7b montrent les densités électroniques obtenues par l'observation des raies neutres Fe I et Mg I. Ces raies étant beaucoup



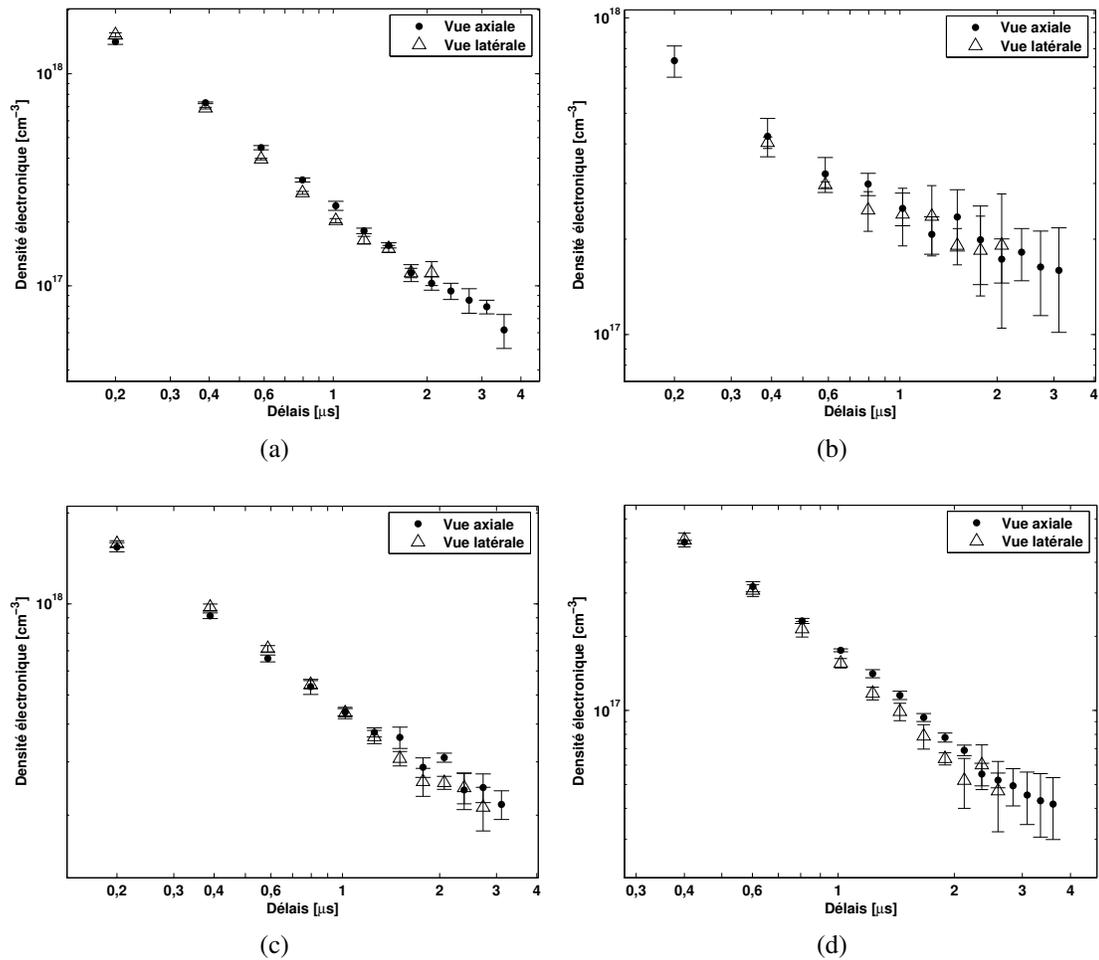
(a)



(b)

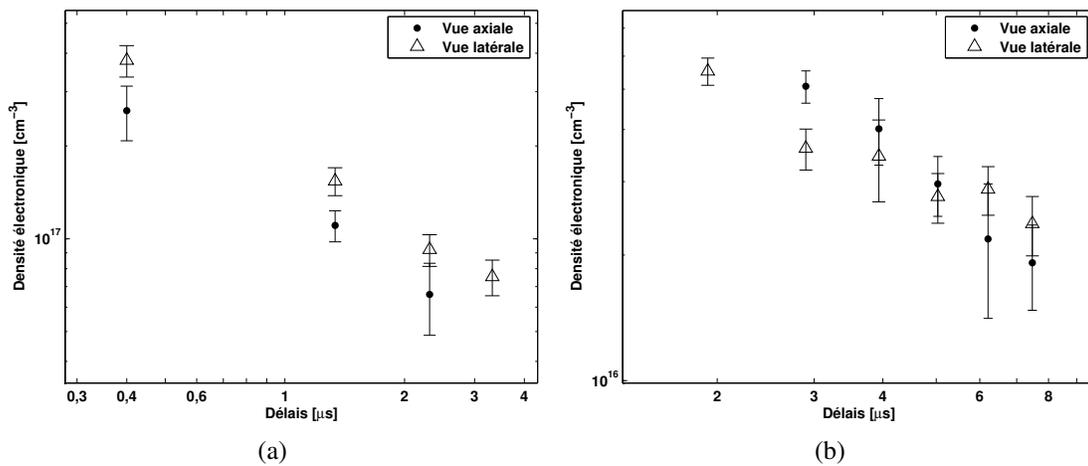
Figures 4.5 – Comparaison de la densité électronique obtenue par différentes raies pour une même espèce, soit (a) Fe I 376,72 et 381,58 nm, et (b) Fe II 261,19 et 271,44 nm, vue axiale.

plus minces que celles des ions, et leur largeur rejoint rapidement la fonction d'appareil, ce qui limite grandement la durée de l'observation.



Figures 4.6 – Densité électronique selon l'axe d'observation (axial et radial) des raies ioniques de différentes espèces. (a) AIII 281,618 nm, (b) FeII 261,19 nm, (c) MgII 280,27 nm et (d) H<sub>α</sub> 656,3 nm.

Compte tenu des incertitudes, on peut conclure que les effets géométriques sont négligeables sur les mesures de la densité électronique obtenues de raies neutres et ioniques.



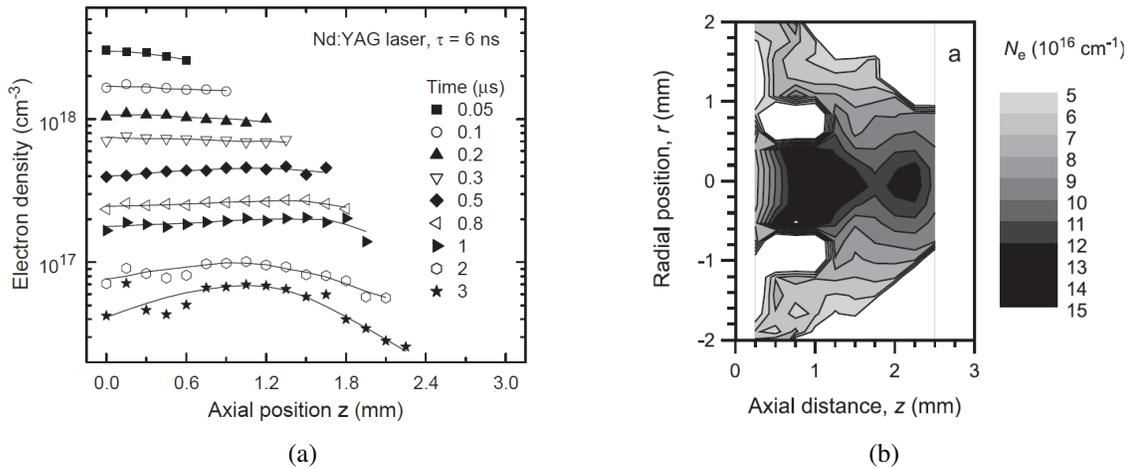
Figures 4.7 – Densité électronique selon l'axe d'observation (axial et radial) de raies neutres de différentes espèces. (a) FeI 376,72 nm et (b) MgI 516,732 nm.

## 4.2 Discussion et liens avec la littérature publiée

Malgré les variabilités des paramètres Stark publiés et tel que mentionné plus haut, nos mesures présentées à la Fig. 4.4 indiquent que les raies neutres conduisent à une densité électronique moins importante que celle obtenue des raies ioniques. Dans le tableau 4.1, nous avons mis en relief la dépendance temporelle de la densité électronique selon l'espèce sondée : la densité selon Al II et H $\alpha$  (niveau supérieur de la transition de 11,82 eV et 12,09 eV, respectivement) décroît plus rapidement que la densité selon les espèces à l'état de trace Fe I, Fe II, Mg I et Mg II (dont l'énergie du niveau supérieur est moindre, variant de 4,42 eV à 5,11 eV). La comparaison de l'évolution de la densité parmi les éléments à l'état de trace est beaucoup moins significative. Dans les paragraphes qui suivent, nous tenterons de faire des liens avec la littérature publiée afin de confronter nos résultats.

### 4.2.1 Mesures de densité électronique absolue et son évolution temporelle

Il a été abondamment décrit dans la littérature que les espèces ne sont pas éjectées à une vitesse uniforme, et cette vitesse est plus importante pour les ions que pour les neutres. En effet, plusieurs études expérimentales (An *et al.*, 2000; Geohegan et Puretzky, 1996; Multari *et al.*, 1996; Sdorra et Niemax, 1990; Siegel *et al.*, 2005) ont démontré que pour les plasmas à pression réduite, les espèces ioniques sont transportées à plus grande vitesse que les neutres. Lorsque la pression de l'atmosphère augmente, bien que certains neutres s'éloignent de la cible à une vitesse proche de celle des ions (possiblement des ions recombinaisonnés), la majorité des atomes neutres diffuse beaucoup plus lentement (Harilal *et al.*, 2003). On pourrait donc s'attendre à ce que les ions soient davantage concentrés en périphérie, là où est situé le front d'ionisation. Plusieurs équipes de chercheurs ont effectué des mesures résolues spatialement de plasmas d'ablation laser générés sous air ambiant : axialement (Barthélémy *et al.*,



Figures 4.8 – (a) Distribution axiale de la densité électronique, déterminée par élargissement Stark de la raie Al II à 281,618 nm (source : [Barthélémy et al., 2005](#)) et (b) relevé 3-D de la densité électronique selon l’élargissement Stark de la raie Fe I à 382,78 nm, délai 3,0-3,5  $\mu\text{s}$  (source : [Aguilera et Aragón, 2004](#)).

2005; [De Giacomo et al., 2008b](#); [Milán et Laserna, 2001](#)) et en 3-D ([Aguilera et Aragón, 2004](#); [Colón et al., 1993](#)). Ils en sont arrivés à la conclusion que la densité électronique est constante à l’intérieur de la plume jusqu’à un délai de 1  $\mu\text{s}$  (Fig. 4.8a), puis des gradients sont observés en périphérie à des temps supérieurs à 1  $\mu\text{s}$ , alors que sur l’axe central de la plume, la densité tend à demeurer constante (Fig. 4.8b). Dans chacun de ces travaux, l’élargissement Stark est mesuré à partir d’une seule raie spécifique d’un élément donné. Aucune de ces équipes de chercheurs n’a comparé les différentes densités électroniques issues de plusieurs raies d’espèces différentes.

Plusieurs chercheurs ont observé que les intensités relatives aux espèces n’étaient pas distribuées uniformément dans la plume, même pour des délais inférieurs à 1  $\mu\text{s}$  ([Milán et Laserna \(2001\)](#) et [De Giacomo et al. \(2008b\)](#), Fig. 4.9 et Fig. 4.10, respectivement). Selon les observations de [Milán et Laserna](#) pour une cible de Si, les raies neutres sont les plus intenses en périphérie latérale de la plume et dans l’espace laissé derrière le plasma alors que ce dernier progresse en s’éloignant de la cible, donc là où la densité électronique est plus faible, sauf pour l’espèce

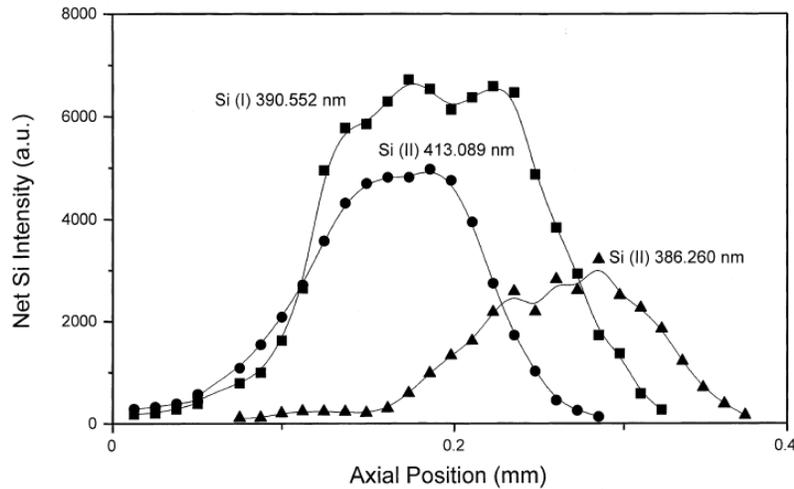


Figure 4.9 – Distribution axiale d’espèces du silicium, à un délai de 600 ns et un temps d’exposition de 50 ns. Source : [Milán et Laserna \(2001\)](#)

ionique Si II à 386,260 nm qui est observée dans la région périphérique plus froide, probablement dû à son énergie de transition plus basse ( $E_m = 10,07$  eV, comparativement à  $E_m = 12,84$  eV pour Si II à 413,089 nm). Contrairement aux neutres, les ions occupent principalement l’axe central et le devant de la plume ([Aguilera et Aragón, 2004](#)). Notons que l’intensité d’une raie ne traduit pas que la densité de l’espèce, mais aussi la température de l’espèce qui excite. Nous y reviendrons au chapitre suivant.

La distribution angulaire des espèces éjectées varie également de façon importante en fonction du niveau d’ionisation de chacun des atomes. En particulier, sous vide ( $3 \times 10^{-7}$  mbar), les espèces neutres sont dispersées de façon presque hémisphérique alors que les ions (ionisés une fois) diffusent à l’intérieur d’un cône solide d’environ  $60^\circ$  par rapport à la normale ([Torrissi et al., 2006](#), Fig. 4.11).

Nos mesures démontrent que la densité électronique mesurée à l’aide des raies ioniques est plus élevée que celle mesurée à l’aide des raies neutres. Si les zones de forte intensité pour les raies neutres correspondent à des densités faibles, ce seront de faibles densités qui seront

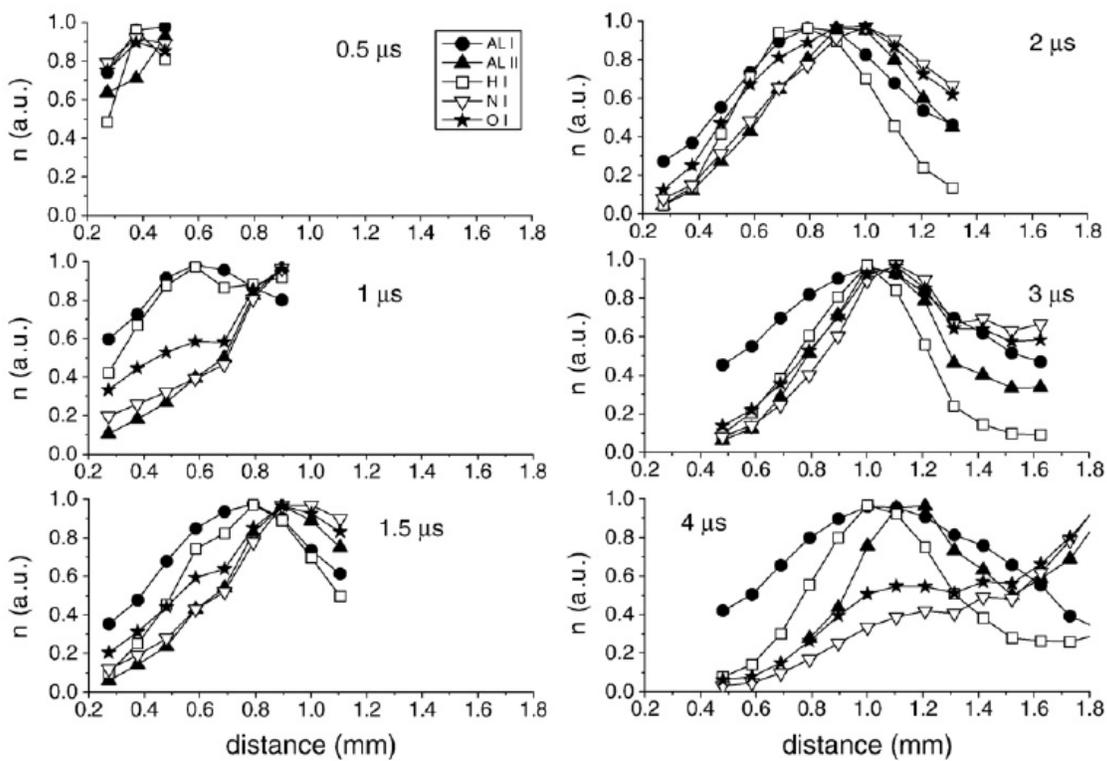


Figure 4.10 – Distribution relative de quelques espèces, sur l’axe et à différents délais. Chacun des profils est normalisé à sa valeur maximale. Source : *De Giacomo et al. (2008a)*.

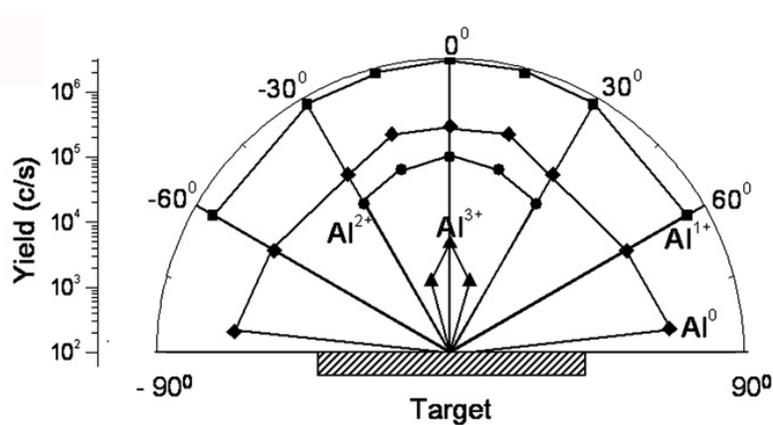


Figure 4.11 – Dispersion angulaire en fonction du niveau d’ionisation. Source : *Torrisi et al. (2006)*

mesurées. Nos résultats viennent appuyer les études mentionnées ci-haut, en gardant à l'esprit que nous avons mesuré l'intensité des raies, intégrée sur le plasma.

Nos mesures d'évolution des densités électroniques ne permettent pas d'observer de différence notable sur la dépendance temporelle parmi les raies d'éléments à l'état de traces. Cependant, les densités issues des différentes raies ioniques ne varient pas de façon uniforme. En particulier, les ions fer et magnésium donnent une densité variant moins rapidement dans le temps que la densité électronique déterminée à partir des ions aluminium. Il a été expérimentalement démontré qu'il y avait effectivement une différence entre l'angle d'expansion non seulement selon le degré d'ionisation des atomes, mais également selon les espèces (Bleiner *et al.*, 2007, Fig. 4.12). Les mesures de Bleiner *et al.* ont été effectuées à une pression de 3,5 mbar, sur une cible monométal. Ils ont noté qu'en particulier, les ions aluminium subissent une dispersion angulaire plus importante que les ions fer. Amoruso *et al.* (2004) ont démontré que plus la pression augmente, plus la dispersion des espèces augmente également. Nos cibles ne sont pas monométaux, mais il est possible qu'à l'intérieur de la plume, certaines espèces diffusent plus que d'autres, ce qui a d'ailleurs été observé expérimentalement par d'autres (Aragón *et al.*, 2006). Nos mesures de densités électroniques à l'aide d'une raie ionique du fer indiquent justement une décroissance moins abrupte comparativement aux densités obtenues par la raie ionique de l'aluminium. Cela serait cohérent si le rayonnement ionique provenant du fer ionisé était statistiquement plus représentatif de l'axe central du plasma normal à la cible, là où la densité électronique est plus importante, alors que le signal provenant de l'aluminium ionisé pourrait être intégré sur un plus grand volume.

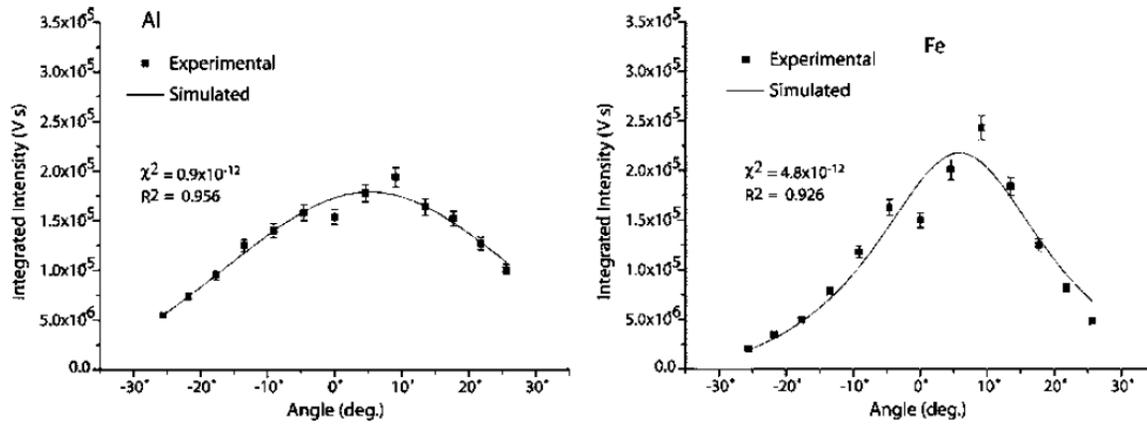


Figure 4.12 – Dispersion angulaire en fonction de l'espèce ionique (aluminium et fer). Source : [Bleiner \*et al.\* \(2007\)](#)

#### 4.2.2 Provenance de la H $\alpha$

Finalement, concernant les mesures prises avec la raie de l'hydrogène H $\alpha$ , nous avons montré que la densité électronique obtenue est similaire à la densité obtenue par la raie ionique de l'aluminium, avec une incertitude moindre. H $\alpha$  est particulièrement large, et conséquemment l'évaluation de sa largeur est plus précise. De plus, l'incertitude sur son paramètre Stark est de 10%, versus 30% pour l'Al II. L'évolution temporelle étant la même, nous émettons l'hypothèse que ces atomes émetteurs pourraient être localisés dans la même région du plasma que l'aluminium. Un tel comportement a également été observé par [El Sherbini \*et al.\* \(2005, 2006\)](#), où les densités électroniques issues des mesures des élargissements des raies H $\alpha$  et Al II à 281,618 nm se superposent (plasma intégré spatialement, Nd :YAG 1064 nm). [De Giacomo \*et al.\* \(2008b\)](#), pour leur part, ont résolu en 1-D la provenance du rayonnement des raies H $\alpha$ , de l'aluminium ionique et neutre, ainsi que de l'oxygène et de l'azote neutres. Ils ont observé que l'émission de l'hydrogène provenait des régions où rayonne l'aluminium neutre, alors que les espèces issues de l'atmosphère (N, O) provenaient de régions différentes. [De Giacomo \*et al.\*](#) émettent l'hypothèse que l'hydrogène ainsi mesuré pourrait provenir de la cible elle-même, par adsorption par

l'Al et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et non de l'humidité de l'atmosphère ambiante. Nous n'avons pas fait de mesures de densité à l'aide de l'aluminium neutre, comme nous l'avons expliqué à la section 3.3. Cependant, là où on observe H<sub>α</sub>, il y a de fortes chances pour que l'aluminium soit principalement sous une forme ionisée. En effet, la transition Balmer α de l'hydrogène provient du niveau d'énergie à 12,09 eV alors que l'énergie d'ionisation de l'aluminium est de 5,99 eV, c'est-à-dire bien inférieure. On peut donc supposer de manière raisonnable que la raie H<sub>α</sub> caractérise les régions de forte densité électronique.

### 4.3 Conclusions

Nous avons démontré qu'il y a des différences significatives dans les mesures de densité électronique selon les raies utilisées pour les mesures d'élargissement Stark. De façon empirique, la décroissance de la densité électronique du plasma en détente peut être décrite par  $n_e = n_{e,0}t^{-\gamma}$ . Nous avons trouvé que la décroissance de la densité électronique mesurée par l'élargissement par effet Stark de l'aluminium ionisé, ainsi que de la raie H<sub>α</sub>, était systématiquement plus abrupte que celle mesurée par l'élargissement des raies des espèces à l'état de trace, tels Fe I, Fe II, Mg I et Mg II. L'élargissement des raies provenant des espèces neutres à l'état de trace, Fe I et Mg I, traduisait une décroissance de la densité électronique plus marquée que celle liée à l'élargissement des raies ioniques Fe II et Mg II. Le Mg (I et II) permet d'observer une décroissance systématiquement plus marquée que le Fe (I et II). Pour tous les cas – sauf pour Al II –, plus d'une raie a été utilisée avec des résultats similaires. Les paramètres  $\gamma$  sont regroupés au tableau 4.1.

Ces différences peuvent être en partie attribuées aux différentes distributions spatiales selon les espèces.

## Références

- J.A. AGUILERA et C. ARAGÓN. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 59 (12): 1861 – 1876, 2004. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2004.08.003>.
- S. AMORUSO, B. TOFTMANN et J. SCHOU. Thermalization of a uv laser ablation plume in a background gas : from a directed to a diffusionlike flow. *Physical Review E (Statistical, Non-linear, and Soft Matter Physics)*, 69 (5): 56403 – 56411, 2004. ISSN 1063-651X. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.69.056403>.
- C.W. AN, Y.F. LU, Y.W. GOH et E. TAN. Observation of species distribution in laser induced plasma. *Applied Surface Science*, 154-155: 269 – 275, 2000. ISSN 0169-4332. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00446-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00446-8).
- C. ARAGÓN, F. PEÑALBA et J.A. AGUILERA. Spatial distributions of the number densities of neutral atoms and ions for the different elements in a laser induced plasma generated with a Ni-Fe-Al alloy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2): 295 – 302, 2006. ISSN 1618-2642. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-0301-0>.
- O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT, S. LAVILLE, F. VIDAL, M. CHAKER, B. LE DROGOFF, T.W. JOHNSTON et M. SABSABI. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied Spectroscopy*, 59 (4): 529 – 536, 2005. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-59-4-529>.
- D. BLEINER, A. BOGAERTS, F. BELLONI et V. NASSISI. Laser-induced plasmas from the ablation of metallic targets : the problem of the onset temperature, and insights on the expansion dynamics. *Journal of Applied Physics*, 101 (8): 83301, 2007. ISSN 0021-8979. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2721410>.
- C. COLÓN, G. HATEM, E. VERDUGO, P. RUIZ et J. CAMPOS. Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum. *Journal of Applied Physics*, 73 (10): 4752 – 4758, 1993. ISSN 0021-8979. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.353839>.
- A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, D. BRUNO, R. GAUDIUSO et O. DE PASCALE. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63 (7): 805 – 816, 2008a. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.002>.
- A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, R. GAUDIUSO, G. CRISTOFORRETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI et E. TOGNONI. Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced

- plasma in air and consequences on spatially integrated laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63 (9): 980 – 987, 2008b. ISSN 05848547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.06.010>.
- A.M. EL SHERBINI, Th.M. EL SHERBINI, H. HEGAZY, G. CRISTOFORRETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, L. PARDINI, A. SALVETTI et E. TOGNONI. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 60 (12): 1573 – 1579, 2005. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.011>.
- A.M. EL SHERBINI, H. HEGAZY et Th.M. EL SHERBINI. Measurement of electron density utilizing the H $\alpha$ -line from laser produced plasma in air. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 61 (5): 532 – 539, 2006. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2006.03.014>.
- D.B. GEOHEGAN et A.A. PURETZKY. Laser ablation plume thermalization dynamics in background gases : combined imaging, optical absorption and emission spectroscopy, and ion probe measurements. *Applied Surface Science*, 96-98: 131 – 138, 1996. ISSN 0169-4332. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00421-1](http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(95)00421-1).
- H.R. GRIEM. *Plasma spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1964.
- S.S. HARILAL, C.V. BINDHU, M.S. TILLACK, F. NAJMABADI et A.C. GAERIS. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *Journal of Applied Physics*, 93 (5): 2380 – 2388, 2003. ISSN 0021-8979. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1544070>.
- M. MILÁN et J.J. LASERNA. Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 56 (3): 275 – 288, 2001. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00158-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00158-6).
- R.A. MULTARI, L.E. FOSTER, D.A. CREMERS et M.J. FERRIS. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 50 (12): 1483 – 1499, 1996. ISSN 00037028. URL <http://www.ingentaconnect.com/content/sas/sas/1996/00000050/00000012/art00003>.
- P.T. RUMSBY et J.W.M. PAUL. Temperature and density of an expanding laser produced plasma. *Plasma Physics*, 16 (3): 247 – 260, 1974. ISSN 0032-1028. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0032-1028/16/3/002>.
- W. SDORRA et K. NIEMAX. Temporal and spatial distribution of analyte atoms and ions in microplasmas produced by laser ablation of solid samples. *Spectrochimica acta, Part B : Atomic spectroscopy*, 45 (8): 917 – 926, 1990. ISSN 05848547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0584-8547\(90\)80146-A](http://dx.doi.org/10.1016/0584-8547(90)80146-A).

- J. SIEGEL, G. EPURESCU, A. PEREA, F.J. GORDILLO-VAZQUEZ, J. GONZALO et C.N. AFONSO. High spatial resolution in laser-induced breakdown spectroscopy of expanding plasmas. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 60 (7-8): 915 – 919, 2005. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.020>.
- L. TORRISI, F. CARIDI, A. PICCIOTTO et A. BORRIELLI. Energy distribution of particles ejected by laser-generated aluminium plasma. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 252 (2): 183 – 189, 2006. ISSN 0168-583X. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2006.07.004>.

## Chapitre 5

# Évolution des températures d'excitation et d'ionisation apparentes

Ce chapitre présente les mesures de températures d'excitation des neutres et des ions (obtenues à l'aide de diagrammes de Boltzmann), et également de la température d'ionisation (obtenues à l'aide de diagrammes de Saha-Boltzmann), selon une observation axiale et latérale de la plume. Comme nous l'avons fait au chapitre précédent, nous présenterons d'abord nos résultats expérimentaux, puis nous comparerons nos observations avec celles d'autres équipes de chercheurs et nous en discuterons à la lumière de la littérature existante.

### 5.1 Protocole expérimental

Les mesures pour ce chapitre ont été prises au même moment que les mesures présentées au chapitre précédent, c'est-à-dire en intégration spatiale à l'aide de lentilles et d'une fibre optique. Les conditions de focalisation sont donc les mêmes : la tache focale du laser est légèrement ellipsoïde d'aire  $0,38 \text{ mm}^2$  et l'énergie du laser est réglée à 38 mJ, de façon à ce que la fluence soit de  $10 \text{ J/cm}^2$ .

### 5.1.1 Analyse numérique des spectres d'émission

Comme pour les mesures d'élargissement Stark, nous avons programmé la caméra afin d'accumuler le signal sur plusieurs tirs, ce qui permet d'obtenir un rapport signal sur bruit adéquat, pour chaque fenêtre spectrale. Selon l'intensité des raies composant chacune des fenêtres spectrales, de 200 à 600 tirs ont été nécessaires.

Conformément à ce qui a été exposé au chapitre 2, la détermination de la température fait appel aux diagrammes de Boltzmann. Contrairement aux raies servant à la détermination de la densité électronique par élargissement Stark, celles servant les diagrammes doivent pouvoir être comparées entre elles et leur intensité doit donc être calibrée. Afin d'être en mesure de comparer les intensités relatives des raies dans des fenêtres différentes, les spectres ont été également normalisés au nombre de tirs puisque celui-ci variait selon l'intensité du signal collecté. La calibration en intensité a été effectuée fenêtre par fenêtre en comparant l'intensité à celle d'une lampe au deutérium calibrée, tout en veillant à ce que l'amplification (le *gain* de la caméra) soit rigoureusement la même que celle utilisée lors de l'acquisition des données. On suppose la réponse spectrale de l'instrumentation constante sur une fenêtre (3-4 nm de largeur). La calibration en intensité a été effectuée pour chaque fenêtre spectrale, sur tout l'intervalle de longueurs d'onde étudié (200-406 nm).

Les fenêtres temporelles sont identiques à celles utilisées au chapitre précédent et sont présentées dans les tableaux B.1 (ions) et B.2 (atomes neutres), de l'annexe B.

Dans le diagramme de Boltzmann, l'intensité  $I_{mn}$  des raies est reliée à l'énergie des niveaux  $m$  par la relation

$$\underbrace{\ln\left(\frac{I_{mn}\lambda_{mn}}{A_{mn}g_m}\right)}_{\text{ordonnée}} = \underbrace{-\frac{1}{k_B T_{exc}}}_{\text{pente}} \cdot \underbrace{E_m}_{\text{abscisse}} + K. \quad (5.1)$$

La pente de la droite donne la température d'excitation. L'incertitude sur  $T_{exc}$  est liée aux probabilités de transition telles que fournies par la banque de données du NIST (Ralchenko *et al.*, 2008) et aux incertitudes sur l'intensité des raies déterminées par l'écart-type sur 4 échantillons dont chacun est une accumulation de 200 à 600 tirs. Les incertitudes sur les longueurs d'onde  $\lambda_{mn}$  et les énergies des niveaux supérieurs  $E_m$  sont négligées. La pente et son incertitude ( $m \equiv -1/k_B T_{exc}$ ) sont calculées par régression linéaire par moindres carrés. Finalement, l'incertitude sur la température est calculée par la méthode des extrêmes :

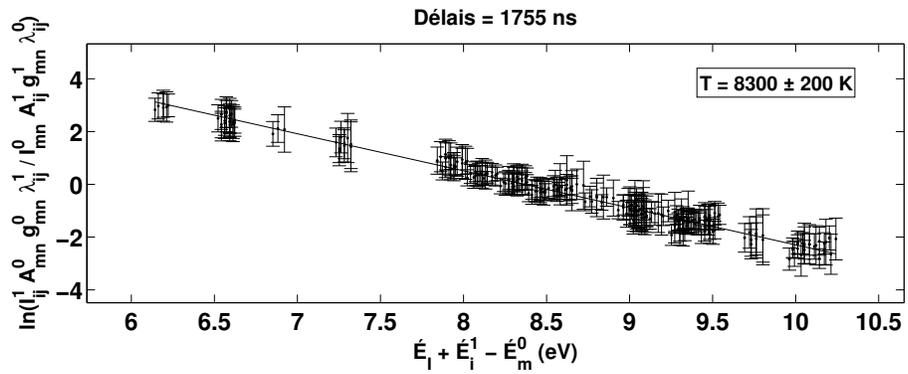
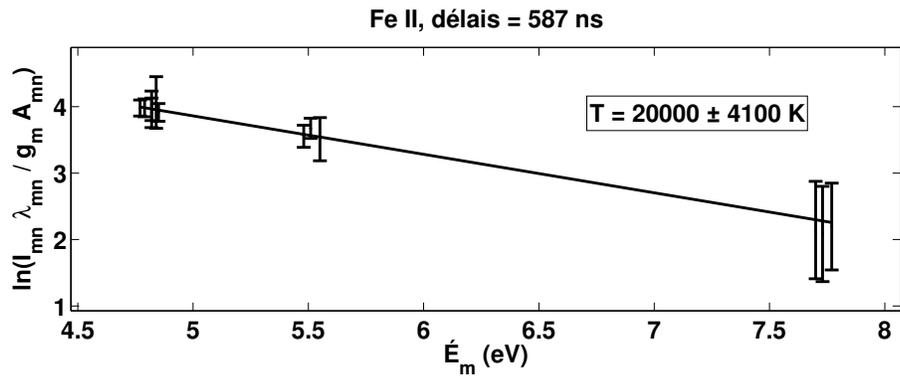
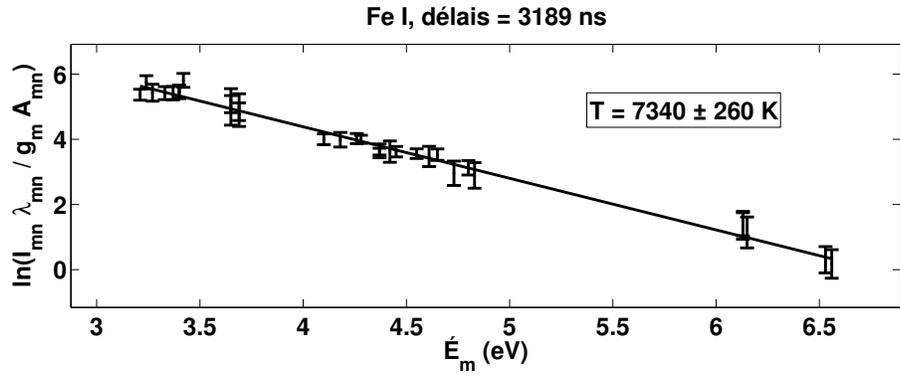
$$\Delta T_{exc} = \left( \frac{1}{km^-} - \frac{1}{km^+} \right) \div 2, \quad (5.2)$$

où  $m^+$  et  $m^-$  sont les valeurs extrêmes de la pente. La température étant proportionnelle à l'inverse de la pente des diagrammes de Boltzmann, une pente peu prononcée (donc près de zéro) verra son inverse particulièrement sensible à de légères variations, d'où les barres d'incertitudes importantes dans les premiers instants du plasma où la température d'excitation est élevée. Deux exemples de diagrammes de Boltzmann sont donnés sur les Fig. 5.1a et 5.1b.

La température d'ionisation ( $T_{ion}$ ) est obtenue à partir de diagrammes de Saha-Boltzmann, déjà présentés à la section 2.3.3. La température  $T_{ion}$  est obtenue par la relation :

$$\ln \underbrace{\left( \frac{I_{ij}^z A_{mn}^{z-1} g_m^{z-1} \lambda_{ij}^z}{I_{mn}^{z-1} A_{ij}^z g_i^z \lambda_{mn}^{z-1}} \right)}_{\text{ordonnée}} = \ln \underbrace{\left( \frac{2(2\pi m_e k_B)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{n_e} T_{ion}^{3/2} \right)}_{\text{ordonnée à l'origine}} - \underbrace{\frac{1}{k_B T_{ion}}}_{\text{pente}} \underbrace{\left( E_I - E' + E_i^z - E_m^{z-1} \right)}_{\text{abscisse}}. \quad (5.3)$$

Un exemple de diagramme de Saha-Boltzmann est donné à la Fig. 5.1c.



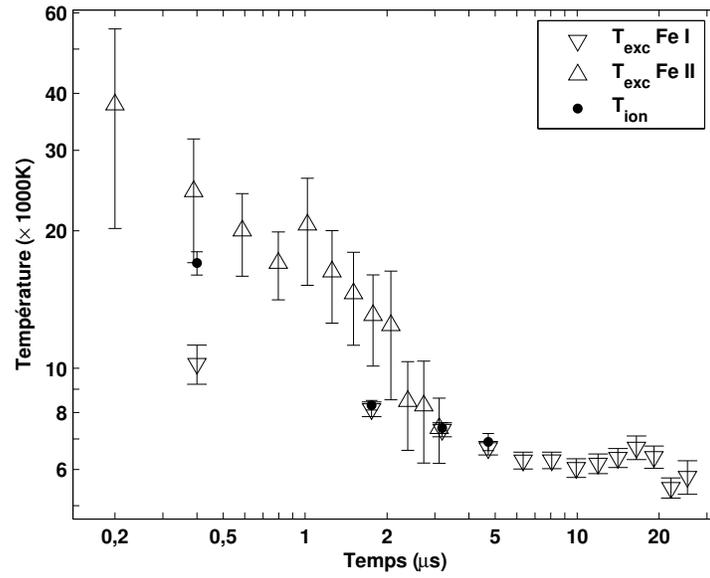
Figures 5.1 – Exemples de diagrammes de Boltzmann, (a) fer neutre, (b) fer ionisé, et (c) exemple de diagramme de Saha-Boltzmann

## 5.2 Observations expérimentales

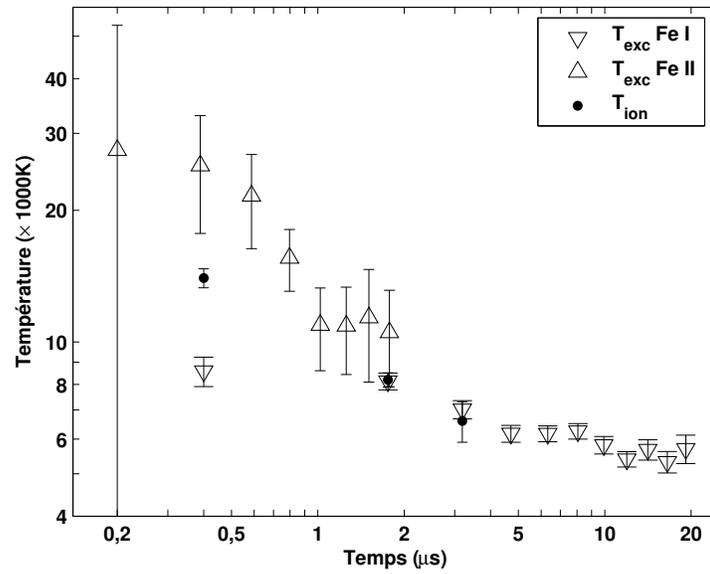
Les figures 5.2a et 5.2b montrent l'évolution de la température d'excitation obtenue à partir des diagrammes de Boltzmann tracés à partir de raies du fer neutre (triangles pointant vers le bas) et ionisé (triangles pointant vers le haut). La température d'ionisation est également indiquée. On remarquera tout d'abord que la température diminue rapidement dans la première  $\mu\text{s}$ , puis plus lentement par la suite. Des différences importantes entre les trois températures sont observables. En visée axiale (Fig. 5.2a), la température d'excitation ( $T_{\text{exc}}$ ) des atomes de fer ionisés décroît d'environ 40 000 K à 200 ns à 7000 K après 2,5  $\mu\text{s}$ . La température d'ionisation semble plus faible aux courts délais, mais tend vers des valeurs similaires à  $T_{\text{exc}}$  après 2  $\mu\text{s}$ . Les raies du fer neutre ne sont exploitables qu'après 1  $\mu\text{s}$ , mais les températures d'excitation obtenues sont comparables à la température d'ionisation.

On observe des résultats similaires (à l'intérieur des incertitudes) en visée latérale (Fig. 5.2b). Là encore, la température d'ionisation semble plus faible que la température d'ionisation aux délais courts, mais toutes les températures convergent après 1  $\mu\text{s}$ . Les figures 5.3a et 5.3b montrent qu'aucune différence significative ne se produit selon la visée tout comme cela était observé pour la densité au chapitre précédent.

Nous voyons que les différentes températures commencent à se recouper à l'intérieur de leurs incertitudes à partir de 1-2  $\mu\text{s}$  (voir les figures 5.2), alors que les températures semblent converger. Malheureusement, les raies ioniques disparaissant plus rapidement, les mesures de températures d'excitation des états ioniques et de la température d'ionisation cessent avant que l'on puisse l'attester *de visu*. Comme nous l'avons démontré au chapitre précédent pour la densité électronique, de varier l'angle d'observation du plasma ne mène donc pas à des mesures différentes de températures.

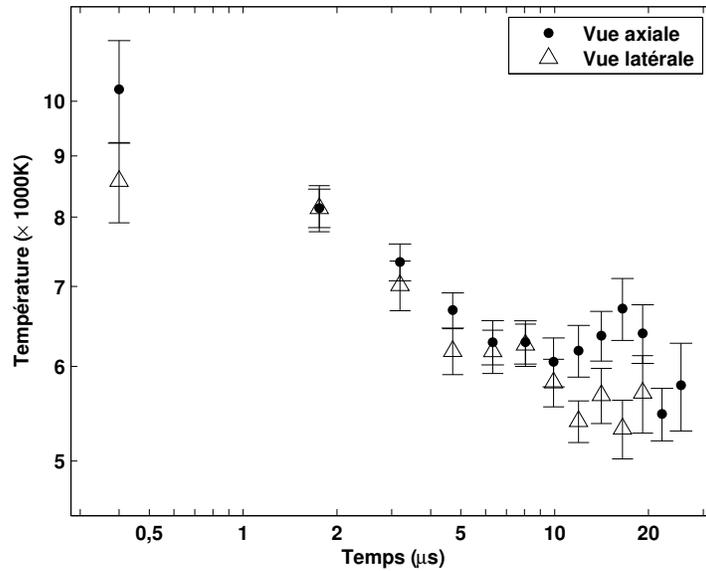


(a)

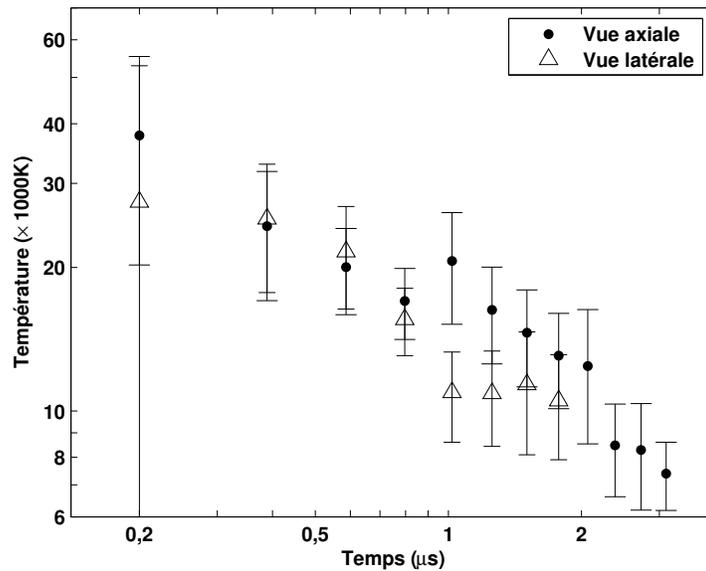


(b)

Figures 5.2 – Comparaison entre les différentes températures intégrées spatialement (température d’excitation des atomes neutres et ionisés, et de la température d’ionisation). (a) Vue axiale, (b) vue latérale.



(a)



(b)

Figures 5.3 – Comparaison des températures d’excitation obtenues du fer neutre et du fer ionique, selon les angles d’observation axial et latéral. (a) Température d’excitation du Fe I, (b) température d’excitation du Fe II (suite page suivante).

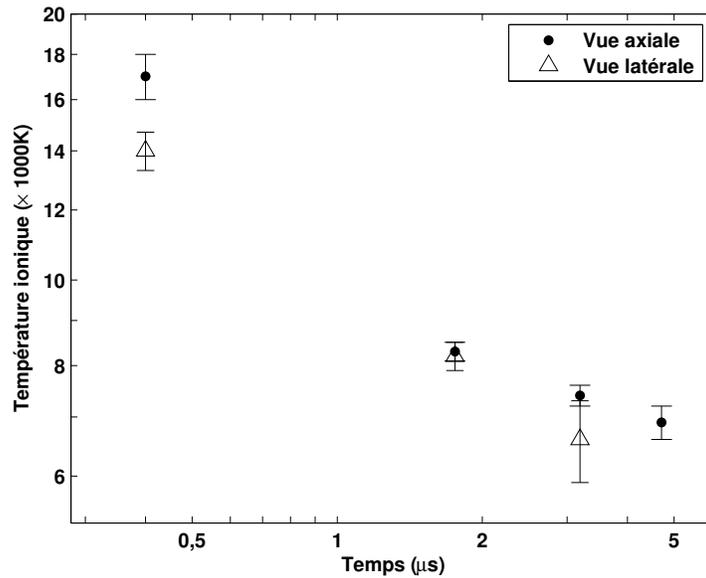


Figure 5.3 – (suite) (c) température d’ionisation obtenue du fer.

### 5.3 Discussion et liens avec la littérature publiée

L’écart observé entre les différentes températures aux délais inférieurs à 1-2  $\mu\text{s}$  suggère que le plasma n’est pas à l’équilibre thermodynamique. Ces résultats ont également été obtenus par [Barthélémy \*et al.\* \(2005\)](#) pour une cible d’aluminium et un laser excimère (XeCl à 308 nm). D’après ces chercheurs, le délai de 1  $\mu\text{s}$  correspond au moment où l’expansion du plasma devient subsonique, signifiant un abaissement significatif des gradients internes de pression. Après ce moment, les gradients du plasma deviennent suffisamment faibles pour que les mesures des différentes températures du plasma convergent vers une température unique, c’est-à-dire la température moyenne du plasma. Nos mesures à des temps tardifs sont similaires (considérant les incertitudes) aux mesures effectuées par d’autres équipes de chercheurs ([Bauer \*et al.\*, 1998](#), délai de 2  $\mu\text{s}$ , durée de 1  $\mu\text{s}$ ) pour des conditions expérimentales semblables aux nôtres (pression atmosphérique, cible d’aluminium, etc.).

Comme la littérature et nos résultats du chapitre précédent le suggèrent, les différentes espèces ont une distribution spatiale différente dans la plume d'ablation. En particulier, des relevés 2-D à 3  $\mu\text{s}$  après l'impulsion laser placent les atomes neutres en périphérie du plasma et les ions se retrouvent principalement sur l'axe central de la plume, normal à la cible (Aguilera *et al.*, 2004). À ces délais (supérieurs à 3  $\mu\text{s}$  après l'impulsion laser), nos mesures intégrées spatialement ont déjà convergées (Fig. 5.2a). Cependant, ces chercheurs, ayant un système d'acquisition qui s'avère plus sensible que le nôtre,<sup>1</sup> ont été en mesure de suivre avec plus de précision l'évolution des températures. La température d'excitation ne faisant intervenir qu'un seul niveau d'ionisation d'une seule espèce, il est alors prévisible que les températures ne concordent pas et que la température d'excitation du Fe I (dont les raies sont plus intenses dans les régions périphériques plus « froides ») soit plus basse que celle du Fe II (dont les raies sont plus intenses au centre du plasma, plus « chaud »). La température d'ionisation, faisant intervenir à la fois Fe I et Fe II, est située entre les deux.

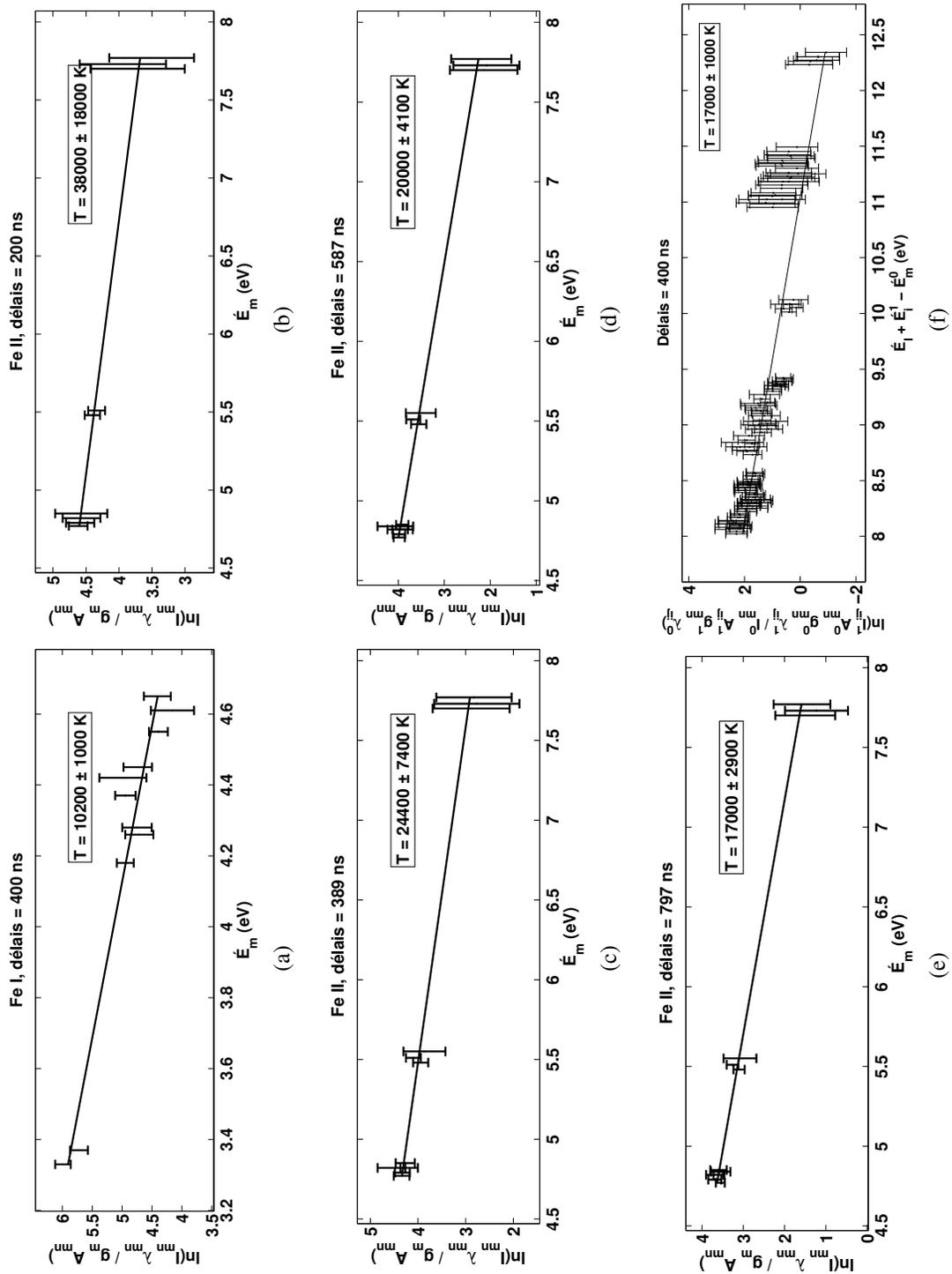
Dans ces conditions, nous pouvons nous questionner à savoir si les mesures intégrées nous donnent une image globale du plasma qui soit pertinente. En particulier, il est curieux que nos diagrammes d'excitation de Fe I et de Fe II forment des droites avant 1  $\mu\text{s}$  (voir Fig. 5.4), alors que le signal est intégré sur un volume inhomogène. Nous observons la même chose avec les diagrammes de Saha-Boltzmann, alors que nous comparons des intensités de raies provenant de régions différentes, avec densités et températures différentes. Aguilera et Aragón (2004) ont démontré par résolution spatiale pseudo-3D (grâce à une inversion d'Abel à la suite d'une symétrisation cylindrique de la plume) que les températures d'excitation et d'ionisation se recoupaient à l'intérieur de leurs incertitudes, mais *localement*. De plus, la densité électronique

---

1. Nous avons utilisé des lentilles (Fig. 3.1), et le point focal de notre système optique dans l'UV n'était pas constant sur l'étendue spectrale de nos mesures. D'ailleurs, nos intensités étaient particulièrement faibles, alors que Aguilera *et al.* ont fait usage de miroirs paraboliques (pour un schéma de leur montage, voir Aragón *et al.*, 2004, Fig. 1).

était toujours supérieure en tout endroit dans la plume à la densité minimale requise pour que le nombre de collisions soit suffisant et pour que l'ÉTL soit possible, selon le critère de McWhirter (équation 2.8). Leurs mesures ont été effectuées dans l'air ambiant, tout comme les nôtres. Les variations systématiques observées entre les mesures intégrées et résolues spatialement seraient dues, selon eux, à des populations différemment dispersées à l'intérieur de la plume inhomogène. [Aguilera et Aragón \(2007\)](#) ont reconstruit numériquement la distribution en intensité que l'on obtiendrait en intégrant spatialement le signal de la plume entière à partir de leurs mesures expérimentales résolues spatialement. Les diagrammes de Boltzmann qu'ils ont ainsi synthétisés étaient linéaires, et ils ont été comparés avec les diagrammes expérimentaux intégrés sur l'espace. Il en ressort que les mesures intégrées sont fortement corrélées aux mesures résolues, et il en est déduit que les diagrammes de Boltzmann intégrés spatialement sont expérimentalement valides, mais en introduisant le concept de *température apparente*.

Des doutes sur la signification physique – et sur l'utilité – de la température d'ionisation peuvent alors être soulevés, considérant que les raies des atomes neutres sont probablement émises dans les régions plus « froides », alors que les raies des atomes ionisés sont probablement émises dans les zones « chaudes » du plasma. Dans le cadre de ce mémoire, nous n'avons pas démontré ce que représentaient réellement nos mesures intégrées. Tout au plus, nous pouvons affirmer qu'avant  $1 \mu\text{s}$ , les différentes températures spatialement intégrées conduisent à des résultats très différents selon le processus thermodynamique observé, c'est-à-dire l'équilibre d'excitation des atomes neutres, des ions et l'équilibre d'ionisation entre les neutres et les atomes ionisés une fois. Ces résultats ont également été observé par [Barthélémy et al. \(2005\)](#). Cependant, ces différentes températures n'impliquent pas forcément un écart à l'ÉTL, car des effets d'inhomogénéité ne peuvent être exclus.



Figures 5.4 – Diagrammes de Boltzmann de (a) Fe I, (b-e) Fe II, et (f) Saha-Boltzmann, avant  $1\mu\text{s}$ .

## 5.4 Conclusions sur les mesures de températures

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes températures (températures d'excitation des atomes neutres Fe I et des ions Fe II, en plus de la température d'ionisation) d'un plasma laser pour une cible d'Al, le Fe étant à l'état de trace. Les mesures de températures sont résolues temporellement et intégrées spatialement.

Tout comme pour la densité électronique, les températures du plasma chutent de façon très abrupte avec la détente du plasma, suite aux recombinaisons et la thermalisation du plasma en expansion. Cependant, nous avons trouvé des températures différentes durant la phase supersonique de l'expansion du plasma (0 à 1-2  $\mu$ s). La température d'excitation des ions Fe II est la plus élevée (elle passe de 38 000 K à 200 ns après l'impulsion laser, jusqu'à 13 000 K après 2  $\mu$ s). La température d'excitation du Fe I est quelque deux fois moindre sur le même intervalle de temps, alors que la température d'ionisation, qui fait intervenir à la fois les raies ioniques et neutres, est à mi-chemin entre les deux températures d'excitations (voir Fig. 5.2). Bien que les raies ioniques cessent rapidement d'être visibles, les températures d'excitation du Fe I et Fe II semblent converger avec la température ionique lorsque le plasma atteint sa phase subsonique, c'est-à-dire après 1-2  $\mu$ s.

Selon la littérature et nos résultats du chapitre précédent sur la densité électronique, nous ne pouvons pas conclure que le plasma d'ablation avant 1-2  $\mu$ s est hors ÉTL, puisque des effets d'inhomogénéité ne peuvent être exclus.

## Références

J.A. AGUILERA et C. ARAGÓN. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 59 (12): 1861 – 1876, 2004. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2004.08.003>.

- J.A. AGUILERA et C. ARAGÓN. Apparent excitation temperature in laser-induced plasmas. *Journal of Physics : Conference Series*, 59 (1): 210 – 17, 2007. ISSN 1742-6596. URL <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/046>.
- J.A. AGUILERA, J. BENGOCHEA et C. ARAGÓN. Spatial characterization of laser induced plasmas obtained in air and argon with different laser focusing distances. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 59 (4): 461 – 469, 2004. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2004.01.015>.
- C. ARAGÓN, F. PEÑALBA et J.A. AGUILERA. Spatial characterization of laser-induced plasmas : distributions of neutral atom and ion densities. *Applied Physics A (Materials Science Processing)*, A79 (4-6): 1145 – 1148, 2004. ISSN 0947-8396. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2689-8>.
- O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT, S. LAVILLE, F. VIDAL, M. CHAKER, B. LE DROG OFF, T.W. JOHNSTON et M. SABSABI. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied Spectroscopy*, 59 (4): 529 – 536, 2005. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-59-4-529>.
- H.E. BAUER, F. LEIS et K. NIEMAX. Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta, Part B : Atomic Spectroscopy*, 53 (13): 1815 – 1825, 1998. ISSN 0584-8547. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00234-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00234-1).
- Y. RALCHENKO, A.E. KRAMIDA et J. READER. *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.5) [En ligne], 2008. URL <http://physics.nist.gov/asd3>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

# Conclusions et perspectives

Ce mémoire rapporte des mesures spatialement intégrées mais résolues temporellement de densités électroniques issues de l'élargissement Stark de raies de plusieurs espèces (Al II, Fe II, Mg II, Fe I, Mg I,  $H_\alpha$ ), et de diverses températures du Fe I et Fe II (d'excitation et d'ionisation) d'un plasma d'ablation laser créé par un laser UV (355 nm, durée d'impulsion de 6-8 ns pour une irradianance de  $2 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>) sur une cible d'aluminium sous atmosphère ambiante. Le Fe et le Mg sont à l'état de trace dans la cible.

Nous avons démontré dans le quatrième chapitre que les mesures de densité électronique par l'élargissement par effet Stark dépendent du choix des raies utilisées. Deux raisons ont été identifiées. L'une est que les paramètres Stark servant à décrire la relation entre la densité électronique et la largeur de la raie spectrale ne sont pas toujours connus avec précision. La seconde est que le plasma n'étant pas homogène, la densité électronique représente la région où le signal collecté est le plus intense pour une raie donnée, ce qui correspond à de fortes densités de charge et de forte température. Nous avons démontré que la densité électronique telle que mesurée par l'élargissement de raies d'atomes neutres était systématiquement plus faible que celle issue de raies ioniques. Par ailleurs, les raies provenant d'éléments à l'état de trace Fe et Mg conduisant à des valeurs décroissant de densité électronique plus lentement que celles déterminées à partir de l'espèce majoritaire ionisée Al II. Nous avons également démontré que la raie Balmer  $H_\alpha$  de l'hydrogène conduisait à la même densité électronique que la très utilisée raie

Al II à 281,618 nm, avec une meilleure reproductibilité. Il serait donc avantageux de travailler avec la  $H_\alpha$  car étant une raie particulièrement large, l'incertitude sur l'évaluation de la largeur de la raie est diminuée, et l'incertitude du paramètre Stark n'est que de 10%, alors qu'il est de 30% pour l'Al II à 281,618 nm. Enfin, la similarité de nos résultats avec les mesures issues de l'Al II 281,618 nm – tant la densité électronique absolue que la dépendance temporelle – suggèrent que les atomes d'hydrogène sont probablement issus de la cible plutôt que de l'atmosphère, ce dont une étude récente (où l'émissivité des différentes raies a été résolue spatialement et comparée) semble confirmer (De Giacomo *et al.*, 2008).

Au cinquième chapitre, nous avons présenté nos diverses mesures des températures du plasma : les températures d'excitation du fer neutre et du fer ionique (par des diagrammes de Boltzman), ainsi que la température d'ionisation (par des diagrammes de Saha-Boltzmann). Avant 1-2  $\mu\text{s}$ , les mesures intégrées spatialement – appelées « mesures apparentes » – donnent des températures très différentes les unes des autres. Le plasma semble donc hors ÉTL, mais des études où on a résolu le plasma en 3-D tendent à démontrer que le plasma serait à l'ÉTL (Aguilera et Aragón, 2004). Nous croyons que la température d'excitation du fer neutre serait la température des régions « froide » du plasma, alors que la température d'excitation du fer ionisé proviendrait du centre « chaud » de la plume, là où sont justement la plupart des ions et des électrons. Afin que les mesures intégrées spatialement en LIPS soient représentatives du plasma globalement, il est ainsi préférable d'attendre 1-2  $\mu\text{s}$  après l'allumage du plasma, afin d'atteindre la phase subsonique de l'expansion du plasma afin que les inhomogénéités spatiales s'amenuisent et que les différentes températures convergent.

Ce mémoire démontre que la caractérisation des premiers instants (avant 1  $\mu\text{s}$  après l'allumage) du plasma par spectroscopie optique exige un choix judicieux des espèces et des raies spectrales, selon ce qu'on veut réellement mesurer, ceci dû fort probablement à un écart à l'ÉTL des états les plus énergétiques tel que démontré par Barthélémy *et al.* (2005), mais aussi dû à

des effets d'inhomogénéité qui ne peuvent être exclus. La caractérisation du plasma tardif (après 2-3  $\mu$ s) est beaucoup plus robuste puisque les effets d'inhomogénéité s'estompent.

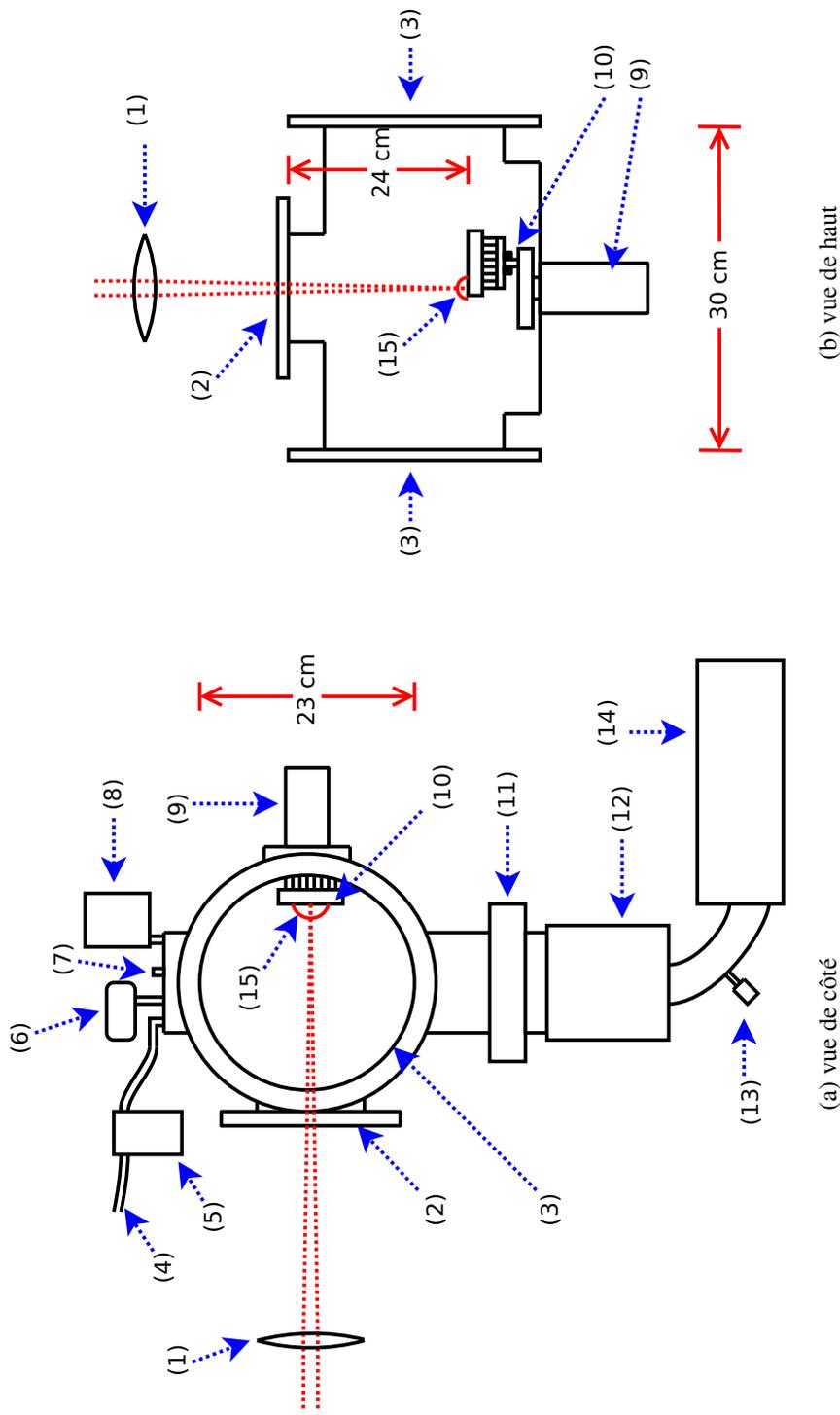
Seules des mesures résolues spatialement permettraient d'être plus affirmatifs pour la phase supersonique, et ce, au prix d'efforts expérimentaux importants, peu compatibles avec les applications usuelles du LIPS. Cependant, une telle résolution permettrait de mettre en lumière la provenance du signal intégré et ainsi sélectionner les raies observées en fonction de l'information recherchée.

## Références

- J.A. AGUILERA et C. ARAGÓN. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 59 (12): 1861 – 1876, 2004. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2004.08.003>.
- O. BARTHÉLÉMY, J. MARGOT, S. LAVILLE, F. VIDAL, M. CHAKER, B. LE DROG OFF, T.W. JOHNSTON et M. SABSABI. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied Spectroscopy*, 59 (4): 529 – 536, 2005. ISSN 0003-7028. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=as-59-4-529>.
- A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, R. GAUDIUSO, G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI et E. TOGNONI. Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63 (9): 980 – 987, 2008. ISSN 05848547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.06.010>.

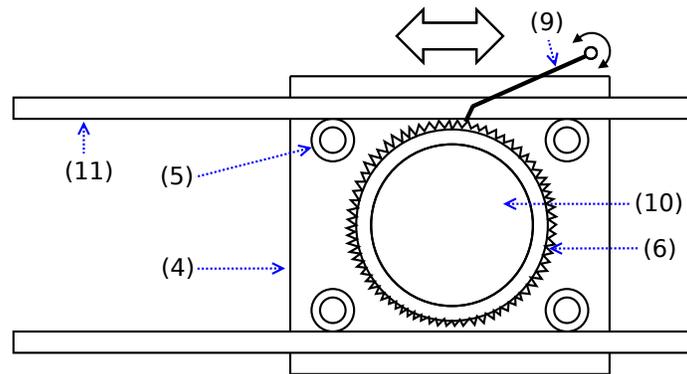
# **Appendice A**

## **Schémas des montages**

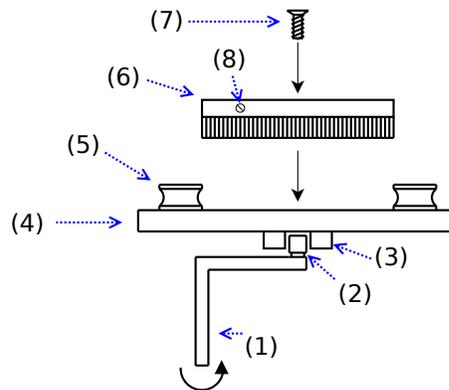


Figures A.1 – Chambre d’ablation. Composantes : (1) lentille de focalisation du laser ( $f = 50 \text{ cm}$ ,  $\varnothing = 2 \text{ cm}$ ,  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) ; (2) hublot de quartz ( $\varnothing = 10 \text{ cm}$ ) ; (3) hublots de quartz ( $\varnothing = 23 \text{ cm}$ ) ; (4) entrée de gaz ; (5) débitmètre ; (6) jauge ionique ; (7) purge ; (8) jauge baratron ; (9) moteur rotatif externe avec passage sous vide afin de permettre à la tige métallique de transmettre un mouvement rotatif au mécanisme de rotation et de translation de la cible ; (10) porte-échantillon mobile, situé à 24 cm derrière le hublot frontal (voir figure A.2) ; (11) vanne à plateau ; (12) pompe turbomoléculaire ; (13) jauge Pirani ; (14) pompe mécanique ; (15) plasma.

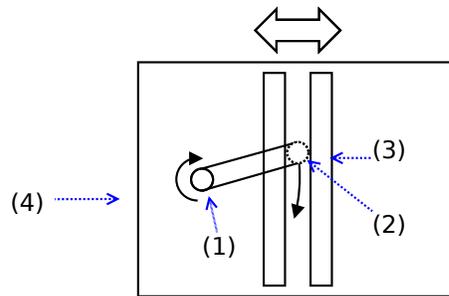
**Mécanisme de mouvement de la cible.** Afin d'éviter de creuser dans l'échantillon à ablater, un mécanisme doit conserver ce dernier en mouvement. Ce mouvement est assuré par le mécanisme schématisé à la figure A.2. Le porte-échantillon (élément #6 sur le schéma) est maintenu en place sur le support de translation par une vis (éléments 4-6-7), mais il est libre de tourner autour de l'axe de la vis. L'arbre (la tige qui pénètre la chambre) du moteur se termine en manivelle (élément 1) et son extrémité est un roulement à billes (élément 2), lequel est libre de monter et de descendre entre les butoirs fixés à l'arrière du support de translation (élément 4). Lorsque la manivelle tourne, elle entraîne ainsi dans un mouvement latéral le support de translation. Ce dernier glisse avec peu de friction sur deux tiges d'acier (éléments 11), grâce à 4 roulements à billes en acier (éléments 5), et effectue ainsi un mouvement latéral de va-et-vient de 7 cm. Le porte-échantillon (élément 6) n'est qu'un disque creusé à l'intérieur duquel est maintenue en place une cible d'ablation par serrement d'une petite vis (élément 8). Le pourtour du porte-échantillon est denté. Lorsque le support de translation se déplace de droite à gauche (voir figure A.2), les dents soulèvent sans effort le levier qui repose par simple gravité sur les dents du porte-échantillon, et ce dernier se déplace latéralement sans pivoter. Cependant, lors du mouvement de gauche à droite, les dents du porte-échantillon heurtent le levier, ce qui le fait pivoter de quelques degrés.



(a)



(b)



(c)

Figures A.2 – Mécanisme du mouvement de la cible : (a) vue de devant, (b) vue de haut et (c) vue de l'arrière. Composantes : (1) arbre sortant du moteur et transférant un mouvement rotatif au mécanisme ; (2) roulement à billes en acier ; (3) butoir en aluminium ; (4) support de translation ; (5) roulement à billes en acier ; (6) porte-échantillon avec pourtour denté ; (7) vis ; (8) vis pour serrer la cible ; (9) levier déposé par gravité sur les dents de la roue ; (10) cible (échantillon) à ablater ; (11) tige en acier.

## **Appendice B**

### **Paramètres temporels d'acquisition**

Tableau B.1 – Fenêtres temporelles d’acquisition, élargissement Stark des ions

délais (ns)	temps d’intégration (ns)
200	50
389	53
587	56
797	59
1019	63
1255	68
1506	73
1776	79
2067	86
2383	95
2728	105
3108	118
3532	133
4009	154
4555	181
5194	219
5962	277
6919	372
8181	551
10000	1000

Tableau B.2 – Fenêtres temporelles d’acquisition, élargissement Stark des neutres

délais (ns)	temps d’intégration (ns)
400	200
1337	207
2311	216
3323	225
4378	235
5478	245
6629	257
7835	270
9101	284
10433	300
11839	318
13327	338
14908	360
16593	386
18397	415
20338	450
22437	490
24721	538
27228	596
30002	668

# Appendice C

## Données spectroscopiques des transitions atomiques utilisées

### C.1 Élargissement Stark

#### C.1.1 Atomes non-hydrogénoïdes

Les raies utilisées sont répertoriées dans le tableau C.1. Selon les calculs de Griem (1964, p.519), le paramètre  $w$  est indépendant de la densité électronique et varie peu avec la température. Nous supposons que le facteur  $w$  sera constant pour toutes les espèces sur l'intervalle des températures de la plume (5000 K à 20 000K).

#### C.1.2 Hydrogène $H\alpha$

Les paramètres  $\alpha_{1/2}$  sont peu dépendants de la température, et les paramètres calculés pour 10 000 K seront préférés afin de s'approcher de la température moyenne du plasma, comme

nous le faisons pour la plupart des paramètres Stark pour les non-hydrogénoïdes. Les valeurs interpolées de densité électronique sont calculés par interpolation quadratique des logarithmes (Fig. C.1).

## **C.2 Diagrammes de Boltzmann et de Saha-Boltzmann**

### **C.2.1 Raies du fer neutre (Fe I)**

Les raies utilisées sont répertoriées dans le tableau C.3. Toutes les raies n'ont pas été systématiquement utilisées à tous les délais.

Le potentiel d'ionisation du fer neutre est de 7,90 eV.

### **C.2.2 Raies du fer ionisé une fois (Fe II)**

Les raies utilisées sont répertoriées dans le tableau C.4. Toutes les raies n'ont pas été systématiquement utilisées à tous les délais.

Le potentiel d'ionisation du fer ionisé une fois est de 16,19 eV.

Tableau C.1 – Paramètres Stark des transitions observées, atomes non hydrogénoïdes

espèce et longueur d'onde (nm)	configuration selon la base de donnée NIST	$E_i - E_k$ (eV)	paramètre Stark $w^a$ (Å)	température ( $10^3$ K)	référence
Al II 281,618	$3s3p(^1P^o) - 3s4s(^1S)$	7,42-11,82	$0,0212 \pm 40\%^{b,c}$	10,5	Colón <i>et al.</i> (1993)
Fe I 376,72	$3p^63d^7(^4F)4s - 3p^63d^7(^4F)4p$	1,01-4,30	$0,008 \pm 20\%^c$	10	Aguilera et Aragón (2008)
Fe I 381,58	$3p^63d^7(^4F)4s - 3p^63d^7(^4F)4p$	1,48-4,73	$0,0110 \pm 0,0007^c$	10	Bengoechea <i>et al.</i> (2006)
Fe II 261,19	$3d^6(^5D)4s - 3d^6(^5D)4p$	0,05-4,79	$0,005 \pm 30\%^{b,c}$	10	Purić <i>et al.</i> (1993) et Dimitrijevic (1995)
Fe II 271,44	$3d^6(^5D)4s - 3d^6(^5D)4p$	0,99-5,55	$0,05 \pm 20\%^c$	10	Aguilera et Aragón (2008)
Mg I 516,73	$3s3p(^3P^o) - 3s4s(^3S)$	2,71-5,11	$0,0326^d$	10	Griem (1964)
Mg II 280,27	$2p^63s(^2S) - 2p^63p(^2P^o)$	0-4,42	$0,0044 \pm 10\%^c$	18,5	Jones <i>et al.</i> (1972)

Source : NIST (Ralchenko *et al.*, 2008)

<sup>a</sup> Demi-largeur à demi-hauteur, normalisé à une densité électronique de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$

<sup>b</sup> Incertitudes tirées de Konjević *et al.* (2002).

<sup>c</sup> Demi-largeur à demi-hauteur totale, incluant l'élargissement dû aux électrons et aux ions.

<sup>d</sup> Cette valeur tabulée par Griem est une valeur calculée et non expérimentale, et ne tient pas compte de la contribution quasistatique des ions.

Tableau C.2 – Paramètres Stark de la raie de l'hydrogène Balmer- $\alpha$

densité électronique ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\alpha_{1/2}$ (Å)
$10^{15}$	$7,77 \times 10^{-3}$
$10^{16}$	$1,34 \times 10^{-2}$
$10^{17}$	$1,86 \times 10^{-2}$
$10^{18}$	$2,15 \times 10^{-2}$

Source : Griem (1974), appendice AIIIa, p.316

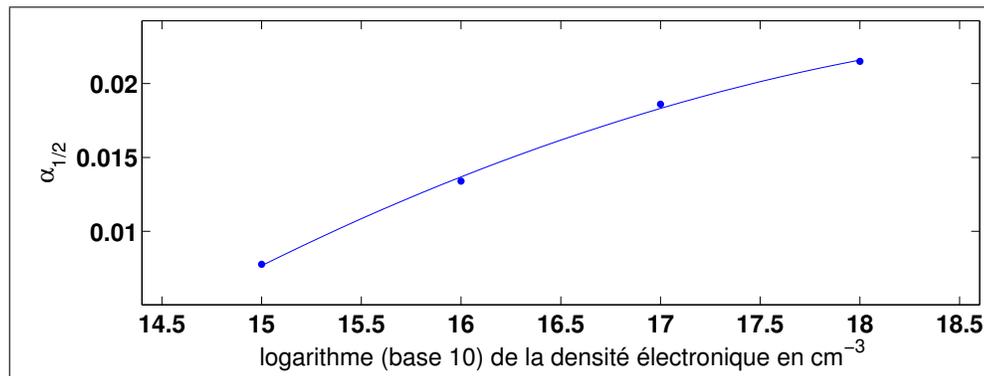


Figure C.1 – Ajustement quadratique des paramètres  $\alpha_{1/2}$  (tiré du tableau C.2) en fonction du logarithme de la densité électronique, pour utilisation dans l'équation 2.15.

Tableau C.3 – Données spectroscopiques des transitions atomiques utilisées - Fe I

$\lambda$ (nm)	$E_m$ (eV)	$E_n$ (eV)	$A_{mn}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	$\Delta A$ (%)	$g_m$
344,10	3,65	0,05	0,084	25	5
344,39	3,69	0,09	0,062	25	3
347,67	3,69	0,12	0,054	25	3
349,78	3,65	0,11	0,026	25	5
356,54	4,43	0,96	0,380	25	9
357,01	4,39	0,91	0,677	10	11
360,67	6,13	2,69	0,820	25	13
360,89	4,45	1,01	0,814	10	5
361,88	4,42	0,99	0,730	25	7
363,15	4,37	0,96	0,517	10	9
364,04	6,13	2,73	0,380	25	11
365,15	6,15	2,76	0,620	25	9
371,99	3,33	0	0,162	10	11
372,26	3,42	0,09	0,0497	10	5
373,49	4,18	0,86	0,902	10	11
373,71	3,37	0,05	0,142	10	9
374,56	3,40	0,09	0,115	10	7
375,82	4,26	0,96	0,634	10	7
376,38	4,28	0,99	0,544	10	5
376,55	6,53	3,24	0,980	25	15
380,53	6,56	3,30	0,980	25	11
381,58	4,73	1,48	1,300	25	7
382,04	4,10	0,86	0,668	10	9
382,44	3,24	0	0,0283	10	7
382,78	4,80	1,56	1,050	10	5
384,10	4,83	1,61	1,300	25	3
385,64	3,27	0,05	0,0464	10	5
385,99	3,21	0	0,097	10	9
404,58	4,55	1,48	0,863	10	9
406,36	4,61	1,56	0,680	25	7
407,17	4,65	1,61	0,765	10	5

Source : NIST (Ralchenko *et al.*, 2008)

Tableau C.4 – Données spectroscopiques des transitions atomiques utilisées - Fe II

$\lambda$ (nm)	$E_m$ (eV)	$E_n$ (eV)	$A_{mn}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	$\Delta A$ (%)	$g_m$
259,84	4,82	0,05	1,30	10	6
259,94	4,77	0	2,20	10	10
261,19	4,79	0,05	1,10	10	8
261,38	4,85	0,11	2,00	10	2
261,76	4,82	0,08	0,44	10	6
262,83	4,84	0,12	0,86	10	4
271,44	5,55	0,99	0,55	25	6
273,95	5,51	0,99	1,90	10	8
275,33	7,77	3,27	1,2	50	12
275,57	5,48	0,99	2,1	10	10
277,93	7,73	3,27	0,76	50	8
278,37	7,70	3,24	0,70	50	10

Source : NIST (Ralchenko *et al.*, 2008)

## Références

- J.A AGUILERA et C. ARAGÓN. Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I : Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63 (7): 784 – 792, 2008. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.04.012>.
- J. BENGOCHEA, J.A. AGUILERA et C. ARAGON. Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of Stark broadening parameters. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 61 (1): 69 – 80, 2006. ISSN 0584-8547. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.11.003>.
- C. COLÓN, G. HATEM, E. VERDUGO, P. RUIZ et J. CAMPOS. Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum. *Journal of Applied Physics*, 73 (10): 4752 – 4758, 1993. ISSN 0021-8979. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.353839>.
- M.S. DIMITRIJEVIC. Stark broadening of singly-ionized iron spectral lines. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, 111: 565–567, 1995.
- H.R. GRIEM. *Plasma spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1964.
- H.R. GRIEM. *Spectral Line Broadening by Plasmas*. Pure and Applied Physics. Academic Press, New York, 1974. ISBN 0123028507.
- W.W. JONES, A. SANCHEZ, J.R. GRIEG et H.R. GRIEM. Measurement and calculation of the stark-broadening parameters for the resonance lines of singly ionized calcium and magnesium. *Physical Review A (General Physics)*, 5 (6): 2318 – 2328, 1972. ISSN 0556-2791. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.5.2318>.
- N. KONJEVIĆ, A. LESAGE, J.R. FUHR et W.L. WIESE. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (A critical review of selected data for the period 1989 through 2000). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31 (3): 819 – 927, 2002. ISSN 0047-2689. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1486456>.
- J. PURIĆ, S. DJENIŽE, A. SREĆKOVIĆ, S. BUKVIĆ, S. PIVALICA et J. LABAT. Stark widths of singly-ionized iron spectral lines. *Astronomy & Astrophysics Supplement Series*, 102 (3): 607 – 609, 1993. ISSN 0365-0138. URL <http://articles.adsabs.harvard.edu/full/1993A%26AS..102..607P>.
- Y. RALCHENKO, A.E. KRAMIDA et J. READER. *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.5) [En ligne], 2008. URL <http://physics.nist.gov/asd3>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.