

FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du titre de

**MASTER**

Domaine: Sciences De La Matière

Option: Physique Des Gaz Et Des Plasmas

Par

**M<sup>elle</sup> Berbar Zoubyda**

Sur Le Thème

**Détermination de la température d'un plasma**

**LIBS**

Soutenu Le 3 Juillet 2013 Devant Le Jury

Président

Dr Bachir LIANI

Professeur

Encadreur

Dr. Zeyneb BEDRANE

Maître De Conférences A

Examineur

Dr. Boumediene LASRI

Maître De Conférences A

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au département de physique, au LPT, à la faculté des sciences de l'université AbouBekrBelkaid Tlemcen.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Madame Zineb TABET Maitre de conférence Aà l'Université AbouBekrBelkaid de m'avoir fait le grand honneur d'encadrer ce mémoire, et lui exprime ma gratitude pour ses conseils ainsi que ma plus profonde reconnaissance pour son dévouement, sa patience et sa contribution précieuse qui a permis à l'aboutissement de mon travail.

J'adresse également, avec mon respect le plus sincère, et mon immense remerciement à :

-Monsieur Bachir LIANI professeur à l'université AbouBekrBelkaid qui ma fait l'honneur de présider le jury, ainsi qu'à Monsieur Lasri BOUMEDIEN Maitre de conférence Aà l'université de Saïda qui à bien voulu assurer la tache d'examineur de mon travail ; je les remercie donc de m'avoir consacré une partie de leur temps.

-L'ensemble du personnel du LPT pour leur gentillesse et leur aide.

Enfin que ma famille et tous mes proches trouvent à travers ces quelques lignes l'immense reconnaissance que je leur dois pour leurs encouragements.

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Définition de la LIBS</b> .....	5
I.1 Le principe.....	6
I.2 Le système.....	7
I.2.1 L laser.....	8
I.2.2 La focalisation.....	9
I.2.2.1 Matériel de focalisation.....	9
I.2.2.2 Influence de l'angle d'incidence.....	9
I.2.2.3 Influence de l'ouverture numérique.....	9
I.2.2.4 Influence de la taille du faisceau sur la cible.....	10
I.2.3 La cible.....	11
I.2.3.1 Paramètre de l'échantillon.....	11
I.2.3.2 Effet de la pression.....	12
I.2.3.4 Influence de la nature du gaz.....	12
I.2.4 Collecte et analyse du signal.....	12
I.2.4.1 Le dispositif de collecte.....	13
I.2.4.2 La détection.....	13
a) <i>Le spectromètre</i> .....	13
b) <i>Le détecteur</i> .....	14
I.3 Application.....	16
I.4 Atouts et limites de la LIBS.....	18
I.4.1 Les atouts.....	18
I.4.2 Limites de la LIBS.....	18
I.4.2.1 L'auto-absorption.....	18

I.4.2.2 Les effets matrice.....	19
• Les effets matrice physiques.....	19
• Les effets matrice chimiques.....	20
Bibliographie.....	21
<b>Chapitre II : Les Caractéristiques du Plasma LIBS .....</b>	<b>22</b>
II.1 Interaction laser matière.....	23
II.1.1 L'absorption du rayonnement laser.....	23
II.1.2 Le chauffage et l'évaporation de la matière.....	24
II.2 Formation du plasma.....	24
II.3 Emission du plasma.....	25
II.4 Influence de la longueur d'onde.....	27
II.5 Influence de la durée d'impulsion.....	27
II.6 Influence de l'énergie par impulsion.....	29
Bibliographie.....	30
<b>Chapitre III : Plasma Thermique et Rayonnement.....</b>	<b>31</b>
III.1 Définition du rayonnement thermique.....	32
III.2 Grandeurs physique caractéristiques.....	32
III.2.2 L'absorption.....	31
III.2.2 Fond continu du rayonnement.....	33
III.2.2.1 La recombinaison radiative.....	33
III.2.2.2 Le rayonnement de freinage.....	34
• <i>Rayonnement de freinage électron-atome</i> .....	34
• <i>Rayonnement de freinage électron-ion</i> .....	35
III.2.2.3 L'attachement radiatif.....	35
III.2.3 Spectre des raies.....	36
1) Elargissement Doppler.....	37
2) Elargissement de pression.....	37
a) <i>Elargissement de Van der Waals</i> .....	38
b) <i>Elargissement de résonance</i> .....	39
c) <i>Elargissement Stark</i> .....	40
III.3 Profil globale d'une raie.....	40
III.4 Equilibre thermodynamique complet.....	40

III.5 Equilibre thermodynamique local (ETL).....	41
III.5.1 Principe de l'ETL.....	41
Bibliographie.....	44
<b>Chapitre IV : Diagnostique en température d'un plasma LIBS.....</b>	<b>45</b>
Introduction .....	46
IV.1 Type de profil.....	48
IV.1.1 Profil gaussien.....	48
IV.1.2 Profil Lorentzien.....	48
IV.1 Détermination de la température d'un plasma d'Hélium pur.....	49
IV.2.1 Spectre d'émission de l'hélium neutre.....	50
Bibliographie.....	56
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>57</b>

*Introduction*  
*Générale*

La spectroscopie sur plasma induit par laser dans sa forme la plus primitive est apparue très tôt après la mise au point du laser, au tout début des années 60 [1]. Dès les années 1962–1964, des chercheurs ont utilisé le laser comme source énergétique d'excitation des éléments d'un échantillon solide (en surface) ou gazeux. Quelques années plus tard, les sociétés Zeiss (Allemagne) et Jarrell-Ash (États-Unis) fabriquent le premier instrument à vocation analytique basé sur l'ablation laser. Il est d'ailleurs remarquable que dans cette première version d'un dispositif LIBS, le laser ne servait qu'à pulvériser l'échantillon, l'aérosol créé étant par la suite réexcité par une décharge électrique. Cependant, cette nouvelle technique ne pouvait rivaliser, en termes de précision, avec les techniques analytiques d'alors, et la LIBS est restée un champ de recherches peu exploré pendant une quinzaine d'années.

Au début des années 80, avec l'apparition de lasers de plus en plus puissants et délivrant des impulsions de plus en plus courtes, et entraînée par des chercheurs du laboratoire de Los Alamos (LANL, États-Unis) [2], la LIBS a connu un regain d'intérêt en raison de la quantité d'applications potentielles qu'elle représentait. Très rapidement, la possibilité de mettre en œuvre des systèmes d'analyse portables a été étudiée dans le cadre de l'identification et de la mesure quantitative d'éléments chimiques dans divers types d'échantillons et de matrices. On peut citer le Mobile Beryllium Monitor (1988), le premier système LIBS mobile, toujours du groupe de Los Alamos, permettant de détecter le béryllium dans l'environnement.

A la fin des années 90 et au début des années 2000, dans le cadre d'applications centrées sur la sécurité du territoire et sur la défense, le gouvernement américain s'est mis à financer considérablement les recherches sur la LIBS afin de développer des appareils portables permettant de reconnaître des mines, des explosifs, des bactéries... De plus en plus de systèmes commerciaux ont alors vu le jour. L'affaire de l'anthrax à l'automne 2001 a par exemple permis à l'Army Research Laboratory associé à l'entreprise Ocean Optics (États-Unis) d'apporter une solution basée sur la LIBS pour l'identification et la différenciation de matériels biologiques (spores, bactéries...) [1].

La spectroscopie sur plasma induit par laser est une technique à la fois simple dans sa mise en œuvre et complexe dans la compréhension des effets qu'elle met en jeu et dans le nombre de degrés de liberté offerts à l'expérimentateur. Prétendre à l'exhaustivité sur le sujet est bien sûr illusoire. La LIBS a plus de 40 années d'existence, pourtant les phénomènes d'interaction laser–matière, d'expansion et d'émission du plasma sont encore loin d'être totalement compris.

L'émission d'un plasma est une fonction généralement compliquée dépendant de plusieurs facteurs, appelés paramètres du plasma. En LIBS, lorsqu'on a besoin d'avoir une connaissance de

l'état du plasma, deux grandeurs clés doivent être déterminées: la densité électronique du plasma (d'ordinaire en  $cm^{-3}$  et notée  $n_e$ ) et la température d'excitation de celui-ci (en électronvolts (eV) ou en Kelvins (K) et notée par abus de langage  $T_e$  (température électronique)). Ces paramètres influencent grandement la nature du régime établi dans le plasma.

Nous portons dans ce mémoire un intérêt particulier à la température qui règne au sein d'un plasma LIBS, et nous proposons de la déterminer à partir du rapport d'intensités de raies spectrales émises par les ions neutres de l'hélium.

Notre choix pour l'hélium neutre He I a été motivé outre le fait que ses raies d'émissions sont largement étudiées au sein de la communauté LIBS à des fins de diagnostics [3], [4], [5], [6], les expérimentateurs LIBS témoignent un intérêt particulier au plasma d'hélium pur comme gaz ambiant dans les mesures des paramètres d'élargissement Stark des raies spectrales des éléments pertinents pour les diagnostics LIBS [7].

le but de notre travail est de déterminer, théoriquement, la température d'un plasma d'hélium pur en se basant sur le rapport des intensités de deux raies émises par les ions neutres de l'hélium en tenant compte dans le calcul des émissivités des raies leurs profils élargis par effet Stark. Ces calculs ont été faits dans l'hypothèse d'un plasma optiquement mince et en équilibre thermodynamique local.

Ce manuscrit est constitué de 4 chapitres. Après une introduction générale nous avons consacré le premier chapitre à la description des composants de base du système, son domaine d'application, ainsi que les atouts de la méthode et ses limites. Dans le second nous avons étudié les étapes de la formation du plasma et les paramètres influençant le signal LIBS. Le troisième chapitre traite les lois du rayonnement thermique en étudiant les grandeurs physique le caractérisant, enfin dans le quatrième on a diagnostiqué un plasma LIBS qui est l'hélium pur, nous avons terminé notre manuscrit par une conclusion.

## **Bibliographie :**

- [1] Shalom ELLEZER. Interaction of High Power Lasers with Plasmas. IOP Series in Plasma Physics. Taylor & Francis, 1st edition, 2001.
- [2] Bérénice LOUPIAS et al. Plasma Phys. Control. Fus., 51,( 2009) 12, 124027,.
- [3] : Y. Andrew et al. Plasma Fusion Control Fusion, 42, 301 (2000)
- [4] : H. Yamazaki et al. Plasma Fusion and research, 2 (2007) 5115.
- [5] : Punzmann, Review of Scientific Instruments, Volume 72, Issue 1(2007)
- [6] : C.A. Henry et al., Spectrochimica Acta Part B 62 (2007) 1390
- [7] : M. CVEJIĆ et al. Publ. Astron. Obs. Belgrade No. 89 (2010), 189-192

# *Chapitre I*

## *Définition de la LIBS*

LIBS est l'acronyme anglais pour Laser Induced-Breakdown Spectroscopy également connue sous le nom de spectroscopie plasma induit par laser. C'est une technique d'analyse qui consiste à focaliser un faisceau laser sur un échantillon afin de créer un plasma à la surface de l'échantillon. Un plasma est un mélange de différentes espèces à l'état excité (atomes neutres, des ions, des molécules) et des électrons. La lumière émise par le plasma est caractéristique de la composition de l'échantillon et est analysé par spectroscopie d'émission atomique [1].

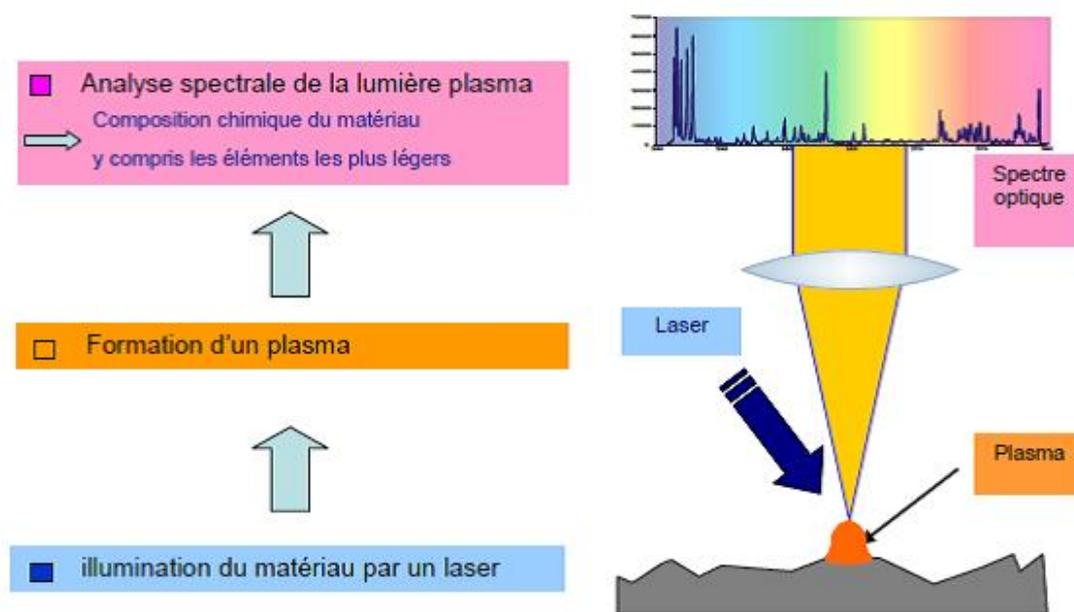
## I.1 Le Principe :

La LIBS fait partie des spectroscopies d'émission atomique. Il s'agit d'une technique entièrement optique qui ne nécessite aucun contact et permet une analyse chimique élémentaire. L'analyse consiste à focaliser une impulsion lumineuse énergétique sur un échantillon. Cette impulsion peut avoir une durée très variable, du domaine femtoseconde ( $10^{-15}$ ) jusqu'à la microseconde ( $10^{-6}$ ) et une énergie inférieure au microjoule jusqu'à plusieurs centaines de millijoule. Si la densité surfacique d'énergie dépasse le seuil d'ablation du matériau, celui-ci est vaporisé localement au niveau du point local focal, formant ainsi au voisinage de la surface de l'échantillon un micro plasma dont la température peut atteindre plusieurs milliers voir plusieurs dizaines de milliers de degrés. Dans ces conditions, toutes les espèces du plasma (atomes, électrons, ions, et molécules) sont excitées en permanence par collision et également de manière radiative ; elles se dés excitent en émettant de la lumière.

Un dispositif optique généralement fibré collecte cette lumière et la transmet à un spectromètre. Deux types de rayonnement se superposent dans un spectre LIBS

- Un rayonnement *continu* provenant des électrons libres du plasma qui, lors qu'ils passent au voisinage d'un ion, perdent une partie de leur énergie cinétique sous forme d'un photon sans toutefois se recombiner. La longueur d'onde de ces photons ne correspond donc pas à une différence d'énergie entre les niveaux quantiques. Ce phénomène est appelé Bremsstrahlung < rayonnement de freinage > en allemand. Il est très intense dans les premiers instants qui suivent la formation du plasma. Lorsque la densité d'électrons libre est importante, puis il décroît rapidement.
- Un rayonnement *discret* de durée de vie beaucoup plus longue correspondant aux raies d'émissions caractéristiques des atomes, dont la longueur d'onde est quantifiée, et à certaines bandes moléculaires.

C'est ce spectre de raies qui est particulièrement intéressant car il permet de déterminer la composition élémentaire du plasma, donc de l'échantillon [2].

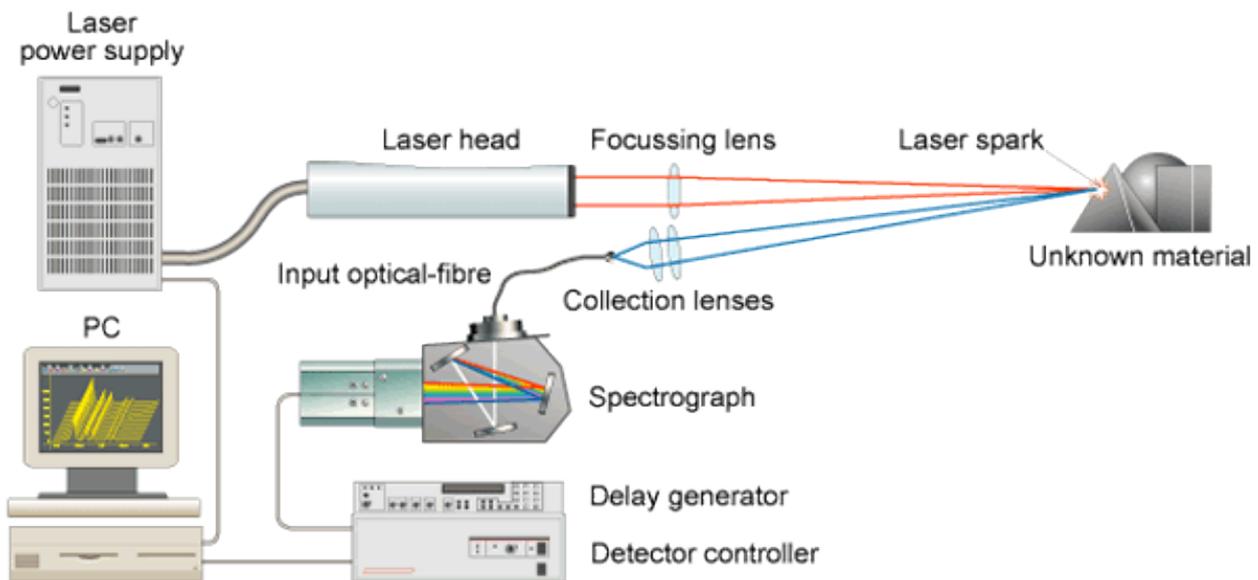


**Figure I.1** : Principe de la LIBS [3].

## I.2 Le système :

La spectroscopie LIBS se caractérise par sa simplicité de mise en œuvre. En effet, un système LIBS basique ne requiert que quelques éléments pour fonctionner : un Laser pulsé, une lentille de focalisation, un système de collecte de signal, un spectromètre et un ordinateur. Il existe bien sûr des appareillages LIBS plus sophistiqué, qu'on peut rencontrer dans des laboratoires de recherches travaillant avec cette technique partout dans le monde.

Nous allons tout de même essayer de faire une synthèse de l'instrumentation la plus fréquemment utilisé.



**Figure I.2** Schéma standard de la LIBS [4].

### I.2.1 Le laser :

En LIBS, le laser joue un rôle fondamental puisque c'est lui qui est à l'origine de la création du plasma. Il paraît donc évident que tous les paramètres liés au laser vont avoir une incidence sur le signal LIBS analysé. Le laser utilisé doit atteindre une fluence suffisante sur la cible pour provoquer l'ablation de la matière. Les lasers pulsés permettent d'atteindre des puissances convenables pour cette application. Le laser se caractérisera donc par sa longueur d'onde, son énergie et sa durée d'impulsion ainsi que par son taux de répétition. En règle générale, le type de sources le plus commun est le laser à solide Nd : YAG utilisé en mode déclenché (aussi appelé « Q-switché ») pompé par lampes flash ou par diodes. La longueur d'onde de travail est alors de 1064 nm (longueur d'onde fondamentale) et il est possible d'utiliser également ses harmoniques 532, 355 et 266 nm si jamais l'application l'exige. Ces lasers permettent d'atteindre des impulsions entre 5 et 15 ns pour des taux de répétition souvent inférieurs à 20 Hz. Bien que d'autres types de lasers aient été utilisés, comme par exemple les lasers excimer, CO<sub>2</sub>, les lasers à courte durée d'impulsion (picoseconde voire femtoseconde) ou plus récemment les lasers à fibre, le laser Nd: YAG reste encore grand favori. En effet, sa taille peut être facilement réduite ce qui est un grand avantage pour le développement d'analyseurs in situ [5].

### I.2.2 La focalisation :

### I.2.2.1 Matériel de focalisation :

Le choix des paramètres de focalisation est aussi important car il détermine les conditions d'ablation. En effet, celles-ci dépendent de la taille du spot laser sur la cible (qui va déterminer l'irradiance à une énergie par impulsion donnée) et de l'ouverture numérique du faisceau. La focalisation du faisceau sur la cible peut se faire de plusieurs façons selon l'application. Le système de focalisation le plus simple est bien sûr l'utilisation d'une simple lentille plan convexe ou biconvexe dont la focale peut être de quelques dizaines de millimètres à quelques mètres.

Une association de plusieurs lentilles (type télescope) peut également être utilisée de façon à ajuster la position du point focal sur la surface de la cible. Ce système est en général utilisé pour les systèmes LIBS à quelques mètres de distance. D'autres possibilités consistent à focaliser le faisceau grâce à un miroir sphérique concave ou parabolique, ou encore grâce à un objectif de microscope à ouverture numérique élevée.

### I.2.2.2 Influence de l'angle d'incidence :

Dans la plupart des cas, les utilisateurs LIBS choisissent une configuration d'ablation dans laquelle le faisceau se trouve à  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon. Quelques auteurs choisissent un certain angle d'incidence comme *Sattman et al* [6] qui possèdent une configuration dans laquelle l'angle entre l'axe du faisceau laser et la normale à la surface de l'échantillon est de  $39^\circ$ . Multari et al [7] ont étudié l'influence de l'angle d'incidence sur l'émission du plasma. Lorsque l'axe du faisceau est perpendiculaire à la surface de la cible, le plasma s'étend le long de l'axe du faisceau. En faisant varier l'angle de  $0$  à  $60^\circ$ , ces auteurs ont observé une éjection de la matière ablatée dans la direction de la normale à l'échantillon. La variation de masse ablatée n'a pas été observée en fonction de l'angle d'incidence. Cependant, le plasma se trouvant ou non sur l'axe du faisceau, il a été montré que sa température varie en fonction de l'angle. Par conséquent, l'émission des raies dépend de l'angle d'incidence.

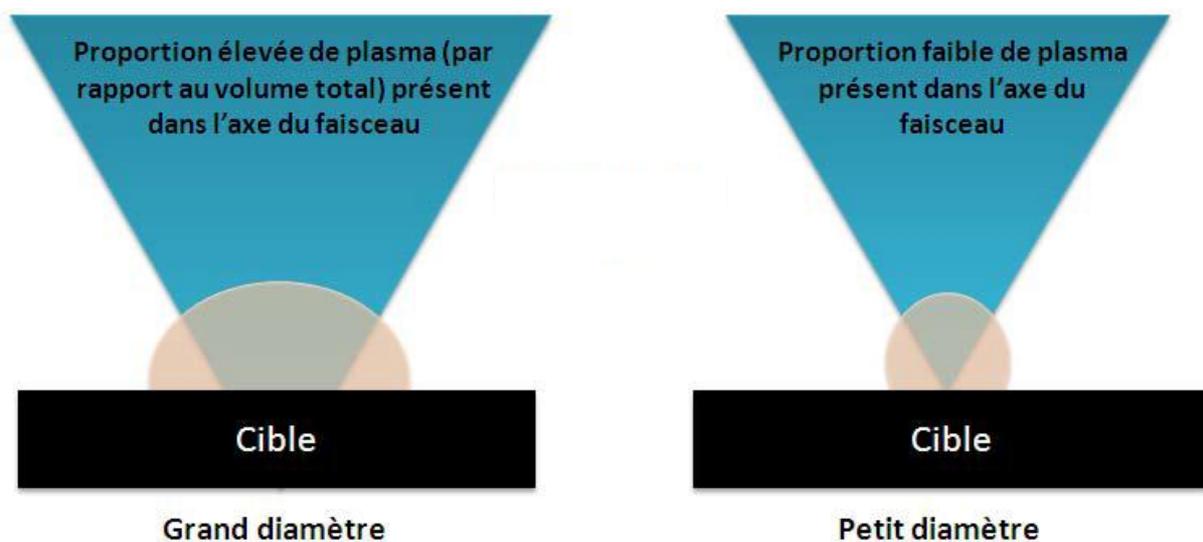
### I.2.2.3 Influence de l'ouverture numérique :

L'ouverture numérique a une forte influence sur les conditions d'ablation. En effet, alors que la fluence est la même sur la cible, le plasma rencontre une plus forte densité d'énergie au fur et à mesure de son expansion le long du faisceau. Ainsi l'interaction entre le laser et le plasma est plus forte qu'à forte ouverture numérique dans le cas d'une faible ouverture numérique.

L'énergie du laser a donc tendance à être plus absorbée par Bremsstrahlung inverse. Une forte ouverture numérique permet donc de réduire l'absorption de l'énergie du laser et de favoriser l'ablation.

#### I.2.2.4 Influence de la taille du faisceau sur la cible :

A fluences égales, plus le diamètre du faisceau sur la cible augmente, plus la surface de matière vaporisée est grande. Cependant, la focalisation sur un petit diamètre conduit à une expansion sphérique du plasma alors que dans le cas d'un fort diamètre, l'expansion transversale est négligeable devant le diamètre de la tache de focalisation ce qui mène à une expansion longitudinale du plasma selon la normale à la surface de l'échantillon (Figure I.3) La densité de matière sur le trajet du faisceau laser est donc plus importante dans le cas où le diamètre du faisceau est élevé d'où un écrantage par Bremsstrahlung inverse plus important. Il faut donc trouver un compromis entre un diamètre assez important qui permet la vaporisation d'une quantité élevée de matière mais qui limite l'absorption du rayonnement laser. Le choix de la taille du spot dépend également de l'application de l'instrument. En effet, une analyse LIBS de surface en vue de construire des cartographies de composition d'un échantillon demande en général une bonne résolution latérale sur la surface de l'échantillon. Dans ce cas, l'expérimentateur cherchera plutôt à avoir un spot très petit qui peut atteindre au minimum  $3\mu\text{m}$  de diamètre. Cependant cette résolution spatiale peut être un grand inconvénient lorsque l'analyste veut analyser la composition globale d'un échantillon. Dans ce cas, il cherchera plutôt à couvrir une surface d'analyse la plus grande possible pour s'affranchir des hétérogénéités de l'échantillon. Si le spot est trop petit pour un échantillonnage laser représentatif de l'échantillon, il est également possible d'effectuer l'analyse en balayant le faisceau laser sur l'échantillon (ou translater l'échantillon en gardant le faisceau fixe) mais il faut prendre en compte à ce moment là des fluctuations qui peuvent être causées par le recouvrement des différents tirs laser [5].



**Figure I.3** Focalisation sur grand et petit diamètres à fluence constante [5].

### I.2.3 La cible:

Au sens large, le terme « cible » désigne ici l'échantillon et son milieu ambiant dont les caractéristiques physico-chimique influence l'interaction avec le laser et les propriétés du plasma.

#### I.2.3.1 Paramètre de l'échantillon:

L'effet de l'humidité de l'échantillon a été étudié par plusieurs auteurs, notamment dans le cadre de l'analyse des sols par LIBS. Il apparait que l'énergie du laser est préférentiellement consommée pour vaporiser l'eau contenu dans le matériau –à raison de 3,4 ev /molécule- plutôt que pour former un plasma « utile » du point de vue analytique. Ainsi Jensen et al. [8] enregistrent des spectres plus de 100 fois moins intense si l'échantillon est humide. Martin et al. [9] mesurent la concentration de certains métaux sur des membranes et évaluent à un facteur 5 le gain sur le rapport signal sur fond obtenu avec un échantillon sec par rapport à un échantillon humide. Plus quantitativement Wisbrun et Al. mesurent le taux d'humidité pour lequel l'intensité des raies d'émission est divisée par deux dans un échantillon de sable et dans un échantillon de sol. Ils trouvent 0.8% dans le premier cas et 5% dans l'autre. Pour des valeurs respectives de 5 et 25% le signal est quasiment nul. Mosier-Boss et al. [10] proposent d'effectuer quelques tirs préliminaires sur l'échantillon afin de le sécher localement avant la mesure LIBS proprement dite. Ils observent par ailleurs qu'un taux d'humidité plus élevé entraîne un plasma plus froid et de durée de vie plus courte, et montrent que cet effet peut être compensé en optimisant le délai de la détection et/ou en augmentant la fluence. Ils obtiennent ainsi des plasmas à la même température pour un taux d'humidité de 0 à 7.5 % dans du sable. Enfin Arp et Al. [11]. mettent en évidence la chute du signal d'émission de plusieurs constituants d'un sol lorsque la proportion de glace augmente [12].

#### I.2.3.2 Effet de la pression :

En règle générale, une analyse à pression réduite (< 1 bar) permet à la fois d'améliorer le rapport signal/fond et la résolution des raies d'émission. Ceci est dû au fait qu'à faible pression, le plasma est moins confiné, il s'étend plus librement et le volume du plasma est plus élevé ce qui implique une densité électronique plus faible. Par conséquent, l'écrantage causé par l'absorption de l'énergie du laser par Bremsstrahlung inverse est diminué ce qui permet d'augmenter le taux d'ablation. Par

ailleurs, une diminution de la densité électronique a pour conséquence une diminution du phénomène d'élargissement des raies par effet Stark donc une meilleure résolution spectrale.

### I.2.3.3 Influence de la nature du gaz :

En ce qui concerne la nature du gaz ambiant, l'hélium est connu pour améliorer fortement le rapport signal/fond en comparaison avec l'air et l'argon. En effet, le potentiel d'ionisation de l'hélium étant très élevé, il est plus difficilement ionisable et permet donc d'avoir des plasmas avec des densités électroniques plus faibles, favorisant l'ablation et la résolution des raies d'émissions [6].

### I.2.4 Collecte et analyse du signal:

Le plasma créé par ablation laser est un objet lumineux à trois dimensions, fortement hétérogène et dont la durée de vie est limitée dans le temps. Savoir comment collecter le rayonnement qu'il émet n'est donc pas une question évidente. Il s'agit ensuite d'analyser cette lumière à l'aide d'un spectromètre et d'un détecteur adaptés.

#### I.2.4.1 Le dispositif de collecte:

Le système le plus simple et largement utilisé est la fibre optique. En prenant en compte l'ouverture numérique ainsi que le diamètre, l'entrée de fibre est généralement placée à quelques millimètres du plasma pour être sûr d'intégrer la totalité du plasma dans la direction de la collecte et de ne pas endommager la fibre. La sortie de fibre est connectée au spectromètre.

Dans un grand nombre de configurations, le signal est collecté grâce à une lentille (généralement en silice fondue pour une bonne transmission du signal en UV) qui ré-image le plasma directement à l'entrée du spectromètre ou bien à l'entrée d'une fibre optique connectée au spectromètre.

La lentille pour collecter le signal LIBS a été adoptée par un très grand nombre d'utilisateurs. Néanmoins, ce système présente des problèmes d'aberrations chromatiques. En effet, les différentes longueurs d'onde ne sont pas focalisées au même endroit d'où une variation des distances focales sur l'ensemble du spectre. Cet effet peut être très gênant en LIBS, en particulier lorsque le signal est détecté sur une gamme spectrale très large (de l'ultraviolet à l'infrarouge) [12].

#### I.2.4.2 La détection:

Une fois la lumière du plasma collectée, elle doit passer par un système de détection adapté pour être analysé. Ce système comporte deux parties : un spectromètre, et un détecteur.

##### *a) Le spectromètre:*

Selon la nature de l'échantillon, un spectre LIBS peut être très complexe et contenir des centaines de raies d'émission comme c'est le cas pour les aciers par exemples. Une résolution élevée permet alors la séparation d'un grand nombre de raies spectrales et l'interprétation du spectre de manière plus facile et plus fiable.

En général, le pouvoir de résolution est appelé  $R$  et est égal à  $\lambda/\Delta\lambda$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde et  $\Delta\lambda$  la différence de longueur d'onde pour laquelle deux raies d'émission peuvent être séparées. L'efficacité de résolution dépend donc de la longueur d'onde. Par exemple, pour un pouvoir de résolution de 5000 à 500 nm, des raies séparées par 0.1 nm peuvent être résolues.

Ensuite vient l'étendue de la gamme spectrale qui détermine le nombre de raies d'émission qui pourront être analysées. Plus la gamme spectrale est étendue, plus le nombre de raies d'émission détectées est important.

Enfin la luminosité qui va influencer sur la limite de détection du système. Plus la quantité de lumière qui atteint le détecteur est importante, plus le signal en sortie sera élevé et donc plus la sensibilité du système sera importante. La luminosité est déterminée par la largeur de la fente d'entrée et l'ouverture du spectromètre  $f$ . Plus  $f$  est petit plus la luminosité du spectromètre est grande.

Il est possible de sélectionner une gamme de longueur d'onde grâce à des filtres passe-bande qui sélectionnent une bande inférieure à 1 nm. Ce type de sélecteur ne permet donc d'avoir accès qu'à une seule raie d'émission mais a l'avantage d'être peu encombrant et léger.

Une autre solution est le filtre acousto-optique réglable (AOTF en anglais). Une onde radiofréquence est appliquée à un cristal type  $\text{TeO}_2$

En faisant varier la fréquence appliquée, la longueur d'onde diffractée est ajustée. Ce système permet de sélectionner une seule longueur d'onde mais qui peut être ajustée sur une certaine gamme spectrale. La résolution spectrale obtenue par ce système est en général assez peu satisfaisante pour des échantillons complexes.

En LIBS, les systèmes de sélection de longueurs d'onde les plus connus sont les monochromateurs ou polychromateurs de type Czerny-Turner et Paschen-Runge. Ces deux spectromètres permettent de

détecter une ou plusieurs longueurs d'onde en fonction du détecteur utilisé. Ils ont l'avantage d'avoir une grande luminosité mais ne permettent pas d'obtenir à la fois une large gamme spectrale et une bonne résolution.

*b) Le détecteur:*

Le type de détecteur utilisé dépend du spectromètre. Les détecteurs, comme les tubes photomultiplicateurs (PMT) et photodiodes (PD), sont en général associés aux filtres acousto-optiques ou monochromateurs (Czerny-Turner et Paschen-Runge) car ils permettent la détection d'une seule longueur d'onde. Ils ne donnent donc pas d'information sur le spectre ce qui peut poser un problème dans le cas d'interférences entre deux raies d'émission. Cependant, étant donnée la faible quantité de traitement de données, ces détecteurs peuvent être utilisés à des cadences allant jusqu'à l'ordre du kHz, sont très sensibles et bon marché. De plus, l'évolution temporelle du signal émis par le plasma à la longueur d'onde sélectionnée peut être étudiée grâce aux PMTs.

Pour la détection simultanée de plusieurs longueurs d'onde (avec un spectromètre Czerny-Turner par exemple), on trouvera plutôt les barrettes de photodiodes (PDA) et CCDs (Charge Coupled Devices). Elles permettent d'intégrer temporellement le signal sur quelques  $\mu\text{s}$  et donnent une information sur le spectre dont l'étendue est déterminée par la configuration du spectromètre. Des capteurs à deux dimensions, les caméras CCD, ont également fait leur apparition notamment pour permettre la détection du signal en sortie des spectromètres échelle. Ce sont des capteurs relativement peu sensibles.

En LIBS, l'émission du fond continu étant prédominante dans les premiers instants du plasma, il est usuel de décaler le début de l'acquisition du signal de typiquement 1 à  $2\mu\text{s}$ . Des plaques de microcanaux (MicroChannels Plates ou MCP) permettent de réaliser cette résolution temporelle. Sur un principe analogue à celui du photomultiplicateur, la MCP permet d'intensifier le signal en sortie du spectromètre. Le gain d'intensification dépend de la tension appliquée à la MCP. Lorsque cette dernière est désactivée, le signal n'atteint pas le détecteur. Il est ainsi possible non seulement de décaler l'acquisition du signal mais aussi de déterminer une fenêtre de temps d'acquisition (d'un minimum de 10 ns dans la plupart des instrumentations). On appelle barrettes de photodiodes intensifiées (IPDA) et caméras CCD intensifiées (ICCD), les barrettes de photodiodes et les caméras associées à une MCP. Ce type de détecteur est encore aujourd'hui extrêmement onéreux et ne convient donc pas à toutes les applications. La résolution temporelle par un système mécanique est également possible grâce à l'utilisation d'un chopper c'est-à-dire une roue contenant des ouvertures périodiques qui permettent de hacher le signal lumineux entrant dans le détecteur. Cependant ce

système permet le décalage du début d'acquisition du signal mais oblige à avoir une fenêtre temporelle fixe qui dépend de la largeur des ouvertures du chopper. L'avantage de ce système est qu'il n'amplifie pas le bruit comme c'est le cas de l'intensificateur et permet donc d'obtenir des spectres avec un meilleur ratio signal/bruit [5].

### **I.3 Application:**

- Maîtrise des procédés industriels et des impacts environnementaux:

Les gains de productivité imposés par la loi du marché, ainsi que la réglementation toujours plus exigeante, obligent en permanence les industriels à mieux maîtriser leurs processus, de la qualité des matières premières consommées (diminution des rebuts et maîtrise des délais) jusqu'au suivi en temps réel des rejets industriels et leur valorisation.

Du fait de sa nature tout optique, la LIBS est particulièrement bien adaptée à l'analyse in situ, en temps réel réalisée dans des conditions difficiles.

C'est en particulier le cas de l'analyse de liquide dans les aciéries, de l'analyse de coulées de verre, dont il faut contrôler la composition et le taux d'impuretés, ou encore de l'analyse de sels fondus.

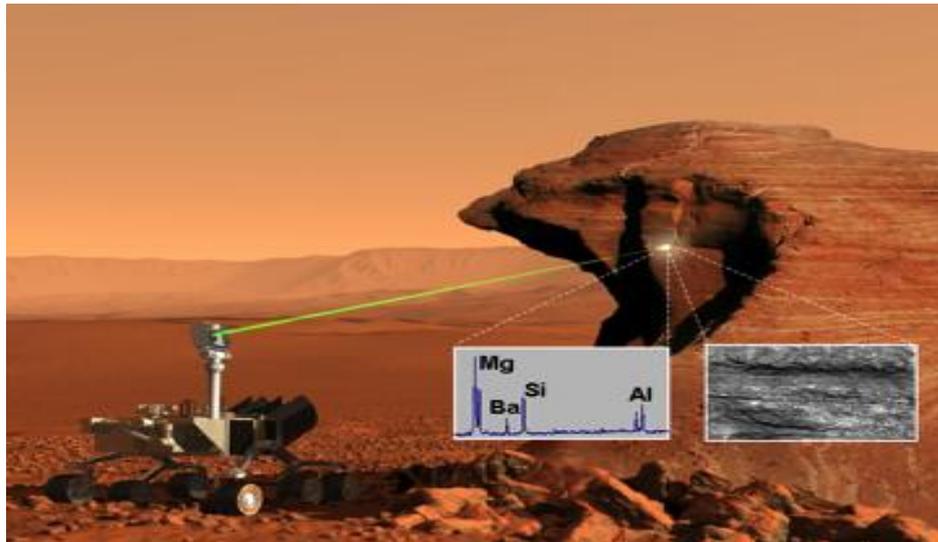
Par ailleurs, la LIBS permet d'opérer directement sur les lignes de production, à distance suffisante pour éviter toute difficulté liée à la température ou aux projections éventuelles. Adaptée à l'analyse des aérosols, la LIBS permet aussi de contrôler la composition des fumées et résidus de calcination, ou la concentration et la composition d'aérosols présents au voisinage des postes de travail.

- Analyse de terrain:

De manière générale, l'absence de préparation d'échantillon et la facilité de transport et de mise en œuvre de la technique font de la LIBS un outil de choix pour les analyses de terrain.

On peut citer l'analyse des sols, l'analyse minéralogique et l'analyse archéologique, en particulier sous-marine (analyse en milieu liquide) ou sur bâtiments historiques.

La LIBS figure même parmi les projets retenus par la NASA pour équiper la mission Mars Science Laboratory, Rover qui a exploré la planète Mars en 2010.



**Figure I.3** La mission Mars Science Laboratory [13].

La faible intrusivité de la LIBS en fait aussi une technique d'intérêt pour l'analyse d'objets précieux et fragiles, comme les œuvres d'art. Ainsi, l'analyse du plasma créé à partir de quelques nano grammes de peinture permet d'en déterminer la composition élémentaire, et donc de la dater, ou de révéler la présence de différentes couches.

- Analyse de laboratoire micro ablation:

L'analyse des phénomènes de diffusion d'un matériau dans un autre, par exemple lors d'opérations de soudage, ou la détermination de l'homogénéité de la composition d'alliages, peuvent requérir des résolutions latérales d'analyse micrométriques.

L'association d'un objectif de microscope et d'un déplacement latéral de l'échantillon permet d'obtenir des cartographies montrant la distribution des concentrations élémentaires en surface.

La résolution latérale des mesures de la microsonde LIBS peut atteindre 3  $\mu\text{m}$  et les éléments peuvent être détectés à des niveaux de teneur de quelques parties par million pour les plus sensibles.

Tout en offrant des performances comparables aux techniques classiques permettant de réaliser des cartographies à l'échelle micrométrique, la microsonde LIBS présente des avantages significatifs : elle permet de déterminer en une seule impulsion tous les éléments présents, y compris les plus légers, directement sous atmosphère ambiante, avec n'importe quel matériau, même non conducteur, et ne nécessite aucun conditionnement spécifique de l'échantillon dont la taille n'est pas limitée [13].

## **I.4 Atouts et limites de la LIBS :**

### **I.4.1 Les atouts:**

La technologie LIBS se distingue des autres technologies d'analyses spectroscopiques par sa mise en œuvre facile, sa transportabilité, mais aussi par :

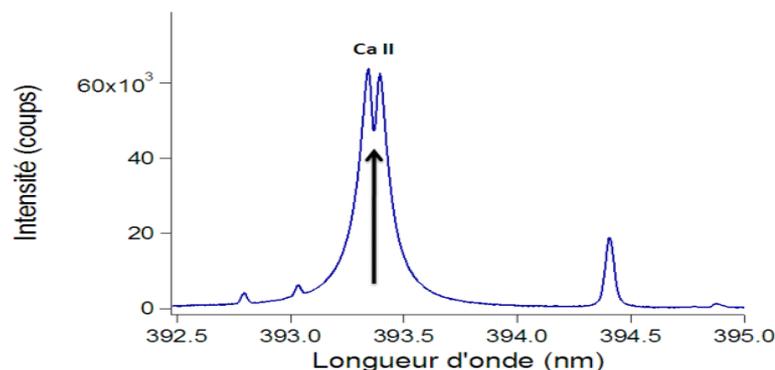
- La possibilité d'analyser des échantillons sous forme solide, liquide ou gazeuse.
- La détection de la majorité des éléments chimiques en une seule analyse.
- Une analyse multi-élémentaire qualitative et quantitative rapide.
- Une analyse peu destructive (quantité inférieure au microgramme).
- La mesure rapide et analyse en temps réel.
- L'analyse sans contact (accès optique).
- Pas de préparation d'échantillons.
- Le travail à distance [14].

#### I.4.2 Limites de la LIBS

Malgré tous ses points positifs, la LIBS possède les défauts associés aux qualités qui lui sont propres.

##### I.4.2.1 L'auto-absorption:

L'auto-absorption touche préférentiellement les raies d'émission résonantes branchées sur le niveau fondamental qui sont en général les plus présentes dans le plasma et les plus intenses dans le spectre d'émission. Lorsqu'il y a auto-absorption d'une raie, c'est-à-dire que les photons émis sont réabsorbés dans le plasma, on observe une distorsion ainsi qu'un élargissement de la raie d'émission. L'auto-absorption de la raie d'émission est clairement visible sur le spectre puisqu'un creusement au centre de la raie est observé (figure I.4). Dans ce cas, on dit que la raie d'émission est auto-inversée. L'auto-absorption de la raie d'émission est alors incontestable.



**Figure I.4** Auto-absorption de la raie une fois ionisé. Creusement de la raie mit en évidence avec la flèche [5].

En effet, l'auto-absorption d'une raie entraîne une sous-estimation de l'intensité de la raie et peut donc perturber la linéarité d'une courbe d'étalonnage en particulier pour les fortes concentrations. De même, utiliser des raies d'émission auto-absorbées pour la construction des droites de Boltzmann en analyse quantitative sans étalonnage peut entraîner une sous-estimation de la pente et donc une erreur sur la température du plasma.

#### I.4.2.2 Les effets matrice:

Tout comme d'autres techniques analytiques, la spectroscopie LIBS souffre d'effets matrice.

On appelle « effet matrice » le fait que le signal d'un élément ne soit pas le même dans deux échantillons de matrices différentes alors qu'il est présent à la même concentration. Il existe deux sortes d'effets matrice :

- Les effets matrice physiques :

Ils dépendent des propriétés physiques de l'échantillon et interviennent donc au cours de l'étape d'ablation. Ainsi les propriétés d'absorption, de conductivité thermique et la température de vaporisation de l'échantillon influent sur l'étape d'ablation et donc sur la masse totale de matière vaporisée lors du tir laser. Il est évident que ces propriétés physiques étant différentes d'un échantillon à un autre, la quantité de matière ablatée est aussi différente d'un échantillon à un autre même si les conditions expérimentales d'ablation sont exactement identiques.

- Les effets matrice chimiques :

On parle d'effet matrice chimique lorsque la présence d'un élément affecte l'émission d'un autre élément. L'intensité d'émission d'une espèce ionisée peut diminuer en présence d'une espèce facilement ionisable par exemple [5].

## **Bibliographie :**

- [1] : <http://www.loma.cnrs.fr/SLAM/libsslam-laser-induced-breakdown-spectroscopy> (visité Février 2013)
- [2] : <http://www.libs-france.com/index.php/qu-est-ce-que-la-libs/le-principe> (visité Février 2013)
- [3] <http://www.fonderie-durable.fr/pageLibre000105f0.aspx>. (visité Mai 2013)
- [4] <http://www.pharmalaser.com/content/?id=59&locale=fr> (visité Mai 2013)
- [5] : Ismael Amina, 2011, Ph.D. thesis Université Bordeaux1.
- [6]: Sattman. R, V. Strurm. J. Phys.D: Appl Phys., 28, 10 :2181, 1995
- [7]: Multari. R. A, Foster.L. E, Cremers. D. A, and Ferris.M. J. Appl. Spectrosc. 50, 12, 1996: 1483–1499,.
- [8]: Jensen.C, Langford.C, Dickinson.J. T, and Addleman. R, Anal. Chem, Acta Part B, 50, 1995, p 1501–1519
- [9]: Madhavi.M, Barbara.E, Hugh.N, and Jonathan Wood-ward.Appl, 51. 2003, 6174–6178
- [10]: Mosier-Boss.P, Lieberman.S. H., and Theriault.G.A, Environ. Sci. Technol. 36 2002:3968–3976,
- [11]: Zane. A, David. Cremers, A, Wiens.C,. M.. Appl. Spectrosc., 58, 2004: 883-897
- [12] : Sirven Jean Baptiste, Thèse 2010, Université Baurdeau1
- [13] : <http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/335/LIBS.pdf> (visité Avril 2013)
- [14] : <http://www.libs-france.com/index.php/qu-est-ce-que-la-libs/avantages> (visité Mars 2013)

# *Chapitre II*

*Les caractéristiques du plasma LIBS*

## II.1 Interaction laser matière :

### II.1.1 L'absorption du rayonnement laser :

Lorsque le faisceau atteint la cible, les électrons libres présents dans le matériau interagissent avec l'onde électromagnétique. En absorbant les photons du faisceau, ces électrons réémettent une partie de l'énergie cinétique sous forme de rayonnement. Le faisceau est alors réfléchi. De l'énergie est également cédée par collision électron-électron et électron-photon dans le matériau ce qui conduit à l'augmentation de la température du réseau. Une fraction de l'énergie incidente est donc réfléchie par le matériau et l'autre est absorbée. La proportion du rayonnement absorbé dépend de la réflectivité du matériau suivant la relation suivante :

$$I(z) = (1-R)I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{II.1})$$

Avec  $I_0$  l'intensité incidente,  $R$  la réflectivité du matériau,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et  $z$  l'épaisseur d'absorption du matériau. Le coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et du coefficient d'extinction  $k$  du matériau.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas des métaux, le rayonnement n'est absorbé que sur une faible épaisseur dite épaisseur de peau de quelques dizaines de nm. Cette épaisseur  $d$  est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption. L'épaisseur d'absorption du matériau augmentant avec la longueur d'onde du laser (équation II.2), des longueurs d'onde courtes sont absorbées sur des faibles épaisseurs ce qui mène à une densité d'énergie élevée dans le matériau et favorise l'ablation de celui-ci.

$$\delta = \frac{2}{\alpha} = \frac{\lambda}{2\pi k} \quad (\text{III.3})$$

Il est important de noter que la réflectivité du matériau dépend fortement de l'état de surface.

Ainsi, la rugosité, des défauts de surface ou encore la présence d'oxydes augmentent l'absorption du rayonnement et donc favorisent l'ablation. Lors d'une analyse LIBS, il est courant d'effectuer une série de plusieurs tirs. Les premiers tirs modifiant la surface de l'échantillon, la réflectivité est elle aussi modifiée et l'interaction laser-matière devient alors différente au fur et à mesure de la formation du cratère [1].

### II.1.2 Le chauffage et l'évaporation de la matière :

En régime nanoseconde, l'impulsion est assez longue pour que l'échantillon soit chauffé par conduction thermique. Lorsque la température de la cible atteint la température de fusion, une phase liquide apparaît puis une phase vapeur. Il y a donc coexistence de plusieurs phases liquide, solide et

gazeuse. Lors de l'ablation, des particules liquides et solides peuvent être éjectées suivant différents mécanismes. Les espèces quittant la surface génèrent une pression de recul vers le substrat. En présence d'une couche fondue et avec l'irradiation d'un faisceau focalisé, la pression de recul expulse une partie du liquide vers les bords ce qui a pour conséquence la formation de cratère en forme de volcan.

## II.2 Formation du plasma :

Une fois la vapeur créée au dessus de l'échantillon, elle est ensuite ionisée. Il existe deux mécanismes principaux pour l'ionisation des espèces dans le plasma et donc la génération d'électrons :

- Ionisation multiphotonique : absorption simultanée de plusieurs photons par un atome neutre le faisant atteindre son potentiel d'ionisation. Ce processus est favorisé par les courtes longueurs d'onde, plus énergétiques ( $E_{\text{photon}} = hc/\lambda$ ).
- L'ionisation par impact électronique : les électrons absorbent les photons incidents et sont ainsi accélérés pour entrer en collision avec les atomes neutres. Si l'énergie absorbée par les électrons est suffisante, ceux-ci peuvent ioniser une espèce neutre et libérer ainsi un électron.

Ce phénomène est un processus en cascade et est appelé Bremsstrahlung inverse.

Ces deux phénomènes déclenchent une ionisation par avalanche de la vapeur et ainsi la formation de ce que l'on appelle le plasma. Celui-ci est caractérisé par une fréquence propre d'oscillations  $\omega_p$  liée à la densité électronique

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{m_e}$$

Avec  $n_e$  la densité électronique,  $e$  la charge élémentaire et  $m_e$  la masse de l'électron.

La vapeur dense et chaude ainsi formée près de la surface est toujours en interaction avec le faisceau laser. La densité électronique n'est à ce stade pas encore assez importante pour créer un plasma. Cependant, tant que l'impulsion laser perdure, les électrons libres absorbent les photons du laser au cours de collisions inélastiques avec les atomes neutres et les ions : c'est le phénomène de Bremsstrahlung Inverse. Il permet aux électrons de gagner de l'énergie cinétique. Les électrons ayant acquis suffisamment d'énergie cinétique peuvent ensuite ioniser par collision les atomes de la vapeur, engendrant la création de nouveaux électrons libres qui connaissent alors une croissance exponentielle : le coefficient d'absorption du laser par effet Bremsstrahlung Inverse est proportionnel à la densité électronique  $Ne^3$ . Ainsi, plus il se produit d'ionisations par collision électrons-atomes, plus  $Ne$

augmente et plus l'absorption du laser par Bremsstrahlung Inverse est forte. Le processus conduit alors à un phénomène très rapide d'ionisation de la vapeur par avalanche électronique (claquage) et à la création d'un plasma vapeur constituée d'électrons, d'atomes et d'ions dans un état excité. Il est à noter que la section efficace de ce processus de Bremsstrahlung Inverse varie en  $\lambda^3$  lorsque l'électron se situe au voisinage d'un ion (en  $\lambda^2$  au voisinage des neutres). Ce processus est donc beaucoup moins important aux courtes longueurs d'onde. Ainsi, avec une impulsion UV, le couplage avec la cible est bien meilleur alors qu'avec une impulsion IR, le laser est écranté rapidement.

Enfin, au-delà d'une certaine densité d'électrons dans le plasma, celui-ci devient alors partiellement ou totalement opaque au faisceau laser et l'impulsion est réfléchiée par le plasma: le matériau reçoit moins d'énergie laser et donc la vaporisation à sa surface ralentit, jusqu'à la fin de l'impulsion laser. Cette densité critique étant proportionnelle à  $1/\lambda^2$ , l'écrantage de la cible par le plasma est par conséquent moins pénalisant aux courtes longueurs d'onde. Cependant, des études expérimentales et de modélisation ont montré qu'il fallait travailler avec des éclaircements supérieurs à ceux usuellement utilisés dans des conditions standards, de l'ordre de la centaine de  $\text{GW.cm}^{-2}$  [2].

### **II.3 Emission du plasma :**

A la fin de l'impulsion laser le plasma s'étend dans l'atmosphère sous l'effet de sa forte pression interne. On est en présence d'un plasma transitoire dont la durée de vie dépend des conditions initiales (longueur d'onde, durée d'impulsion, éclaircissement, nature de l'échantillon) et qui dissipe son énergie par des pertes radiatives, des échanges thermiques et des collisions avec le milieu environnant. Sa densité électronique et sa température diminuent au cours du temps et les ions et les électrons se recombinent. Ainsi, les atomes et les ions présents dans le plasma dans un état excité ou ionisé perdent leur excédent d'énergie par émission de photons (émission spontanée ou engendrée par collision avec un électron libre) dont les énergies sont caractéristiques des transitions électroniques atomiques et moléculaires concernées.

Durant les premiers instants de la relaxation du plasma, son intensité lumineuse est dominée par un rayonnement continu dû majoritairement à deux processus : l'effet Bremsstrahlung, ou rayonnement de freinage, et les recombinaisons radiatives :

- L'effet Bremsstrahlung provient des électrons libres du plasma qui perdent une partie de leur énergie cinétique lors du freinage occasionné lorsqu'ils passent dans le champ coulombien d'un ion ou d'un atome neutre. Cette perte d'énergie se fait sous forme de photon mais sans entraîner de recombinaison (*free-free transition*). La longueur d'onde de ces photons ne

correspond pas à une transition énergétique entre deux niveaux quantiques, c'est pourquoi cette émission lumineuse est spectralement continue.

- Les recombinaisons radiatives correspondent au même processus dans le cas où l'électron est capturé par un ion (*transition libre-lié*).

Ce rayonnement continu est prédominant dans les premiers instants qui suivent la formation du plasma, lorsque la densité d'électrons libres est importante, puis il décroît au fur et à mesure que la densité et la température électroniques au sein du plasma diminuent.

Superposé à ce fond continu, un spectre de raies discret, de durée de vie plus longue, est émis par le plasma. Il correspond aux transitions électroniques caractéristiques des atomes neutres ou ionisés dont les longueurs d'onde associées à ces raies d'émission sont discrètes. C'est ce spectre de raies qui permet de réaliser une analyse en LIBS. En effet, il permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma, de composition stœchiométrique avec l'échantillon. De par sa nature transitoire, sa détection doit être préférentiellement résolue en temps (décalage temporel du début de l'acquisition mesuré en général à partir de l'impulsion laser), afin de ne pas être perturbé par le rayonnement continu initial et d'optimiser le rapport signal sur bruit [3].

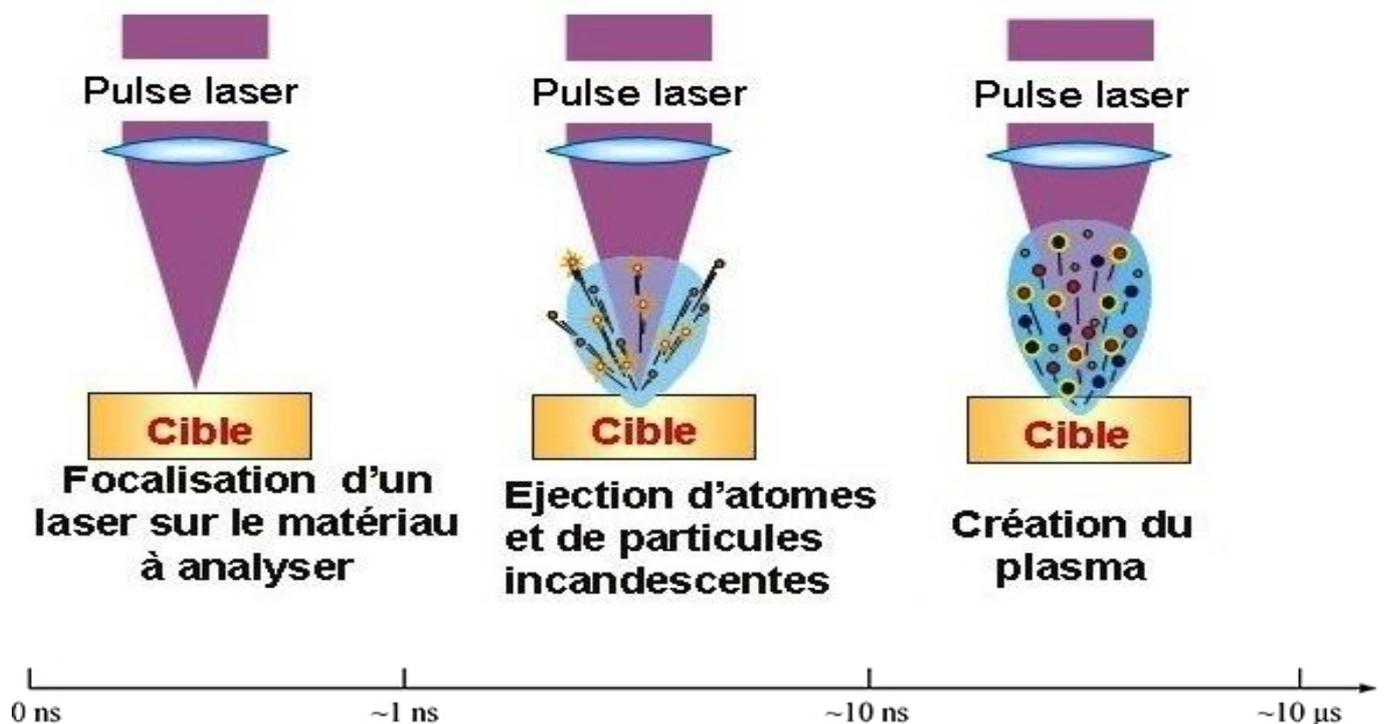


Figure II.1 Processus de création d'un plasma [4].

#### II.4 Influence de la longueur d'onde :

La longueur d'onde et la durée d'impulsion ont une influence à la fois sur le processus d'ablation et sur l'interaction entre le faisceau laser et le plasma. Certains auteurs décrivent des expériences avec un laser à courte longueur d'onde dans l'UV, en particulier en régime nanoseconde. En effet, en règle générale, l'ablation est plus efficace (les cratères sont en général plus profonds) avec une impulsion UV plutôt qu'en IR. Les photons IR du laser sont fortement absorbés par Bremsstrahlung inverse dans le plasma. Par conséquent, seule une faible fraction de l'énergie du laser peut atteindre la cible et ainsi contribuer à l'ablation du matériau. De plus, l'ablation UV conduit le plus souvent à la formation de cratères reproductibles. Le processus d'ablation peut donc être contrôlé plus facilement en UV qu'en IR. D'autre part, un faisceau UV peut être focalisé sur un diamètre plus petit qu'un faisceau visible ou IR. C'est pour cela, que l'UV est souvent choisi pour des applications d'analyse de surface comme les cartographies qui nécessitent une bonne résolution latérale [1].

### **II.5 Influence de la durée d'impulsion :**

La durée d'impulsion influe d'abord sur l'ablation du matériau. Lors de l'ablation en régime nanoseconde, une partie de l'énergie du laser est perdue par diffusion thermique dans le matériau alors qu'une impulsion femtoseconde limite cet effet. Ainsi, lors de l'ablation par une impulsion femtoseconde, le fractionnement, c'est-à-dire l'évaporation préférentielle de certaines espèces est diminuée par rapport au régime nanoseconde. La composition du plasma est alors considérée comme plus représentative de la composition de l'échantillon.

En règle générale, l'énergie par impulsion en sortie d'un laser nanoseconde est bien supérieure à celle d'un laser de courte durée d'impulsion. Ce paramètre est important puisqu'il détermine la fluence (énergie par unité de surface en  $J.cm^{-2}$ ) sur la cible. Ainsi, pour des fluences équivalentes, un laser nanoseconde permettra l'analyse d'une plus grande surface de l'échantillon. Cependant, l'avantage de l'impulsion courte est qu'elle permet d'atteindre des irradiances (puissance par unité de surface en  $W.cm^{-2}$ ) plus élevées et par ce biais d'abaisser la fluence nécessaire pour provoquer l'ablation d'un matériau. Enfin l'éjection de matière sans dommage thermique permet une meilleure reproductibilité et qualité d'ablation en régime femtoseconde.

C'est ensuite l'interaction laser-plasma qui est conditionnée par la durée d'impulsion laser. En effet, en nanoseconde, la fin de l'impulsion laser interagit fortement avec le plasma formé alors que dans le cas de l'impulsion courte, le plasma n'est créé qu'une fois l'impulsion terminée. Les plasmas formés en régime nanoseconde sont alors chauffés par le faisceau laser ce qui engendre l'émission d'un fond continu (Bremsstrahlung et recombinaisons radiatives) qui est réduit en femtoseconde. Par conséquent, il est possible de s'affranchir de la résolution temporelle en régime femtoseconde ce qui est d'autant plus intéressant que des cadences très élevées peuvent être atteintes. La durée d'analyse

peut ainsi être diminuée. Par ailleurs, le régime nanoseconde doit souvent faire face au phénomène d'écrantage de la cible par le plasma absorbant une grande partie de l'énergie du laser. L'absence d'interaction laser-plasma peut néanmoins être un inconvénient car elle conduit à une faible luminosité et une courte durée de vie du plasma donc un signal d'émission plus faible. Malgré tous les avantages de l'ablation en régime ultracourt, ce régime ne fait pas encore l'unanimité dans la communauté LIBS. Les lasers femtosecondes ne sont pas encore considérés comme assez robustes, simples d'utilisation et bon marchés pour les applications de la spectroscopie sur plasma induit par laser. De plus, l'avantage du régime femtoseconde, d'un point de vue des performances analytiques n'a pas encore été démontré.

## **II.6 Influence de l'énergie par impulsion :**

A diamètre de faisceau constant, l'augmentation de l'énergie par impulsion entraîne une augmentation de la quantité de matière vaporisée et donc du signal LIBS. Ainsi, Sirven et Al. observent une augmentation linéaire de l'intensité d'une raie du manganèse en fonction de l'énergie par impulsion du laser. Cabalín et Laserna mettent en évidence un comportement linéaire puis une saturation du signal pour les hautes énergies due à un possible écrantage de la cible par le plasma. L'énergie par impulsion est bien sûr liée au diamètre du faisceau sur la cible et à la durée d'impulsion par la fluence ( $J.cm^2$ ) et l'irradiance ( $W.cm^2$ ). Le comportement du signal en fonction de l'énergie par impulsion est donc dépendant des conditions de focalisation [1].

**Bibliographie :**

[1] : Ismael Amina, Thèse 2011, Université Baurdeau1.

[2] : Sirven Jean Baptiste, Thèse 2010, Université Baurdeau1.

[3] : M. Guillaume GALLOU, Thèse 2010, l'Ecole Polytechnique.

[4] : <http://www1.uwindsor.ca/people/rehse/15/what-is-libs> (visité avril 2013)

# *Chapitre III*

*Plasma thermique et rayonnement*

### III.1 Définition du rayonnement thermique :

Sous l'effet de diverses excitations, la matière émet des ondes électromagnétiques et peut également en absorber. Cependant, dire qu'un corps émet du rayonnement ne signifie pas obligatoirement qu'il puisse en absorber partiellement ou totalement. C'est pourquoi nous distinguons trois types de corps classés suivant leur capacité à absorber ce rayonnement. Le premier type concerne les corps dits « opaques » ou « épais » lorsque le rayonnement émis par un atome est absorbé dans son voisinage immédiat ou que le rayonnement reçu de l'extérieur est fortement absorbé. Le second type correspond aux milieux semi-transparents dont le rayonnement émis peut parcourir une distance importante avant d'être absorbé (c'est le cas des gaz présentant des bandes d'absorption dans l'infrarouge tels le  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  ou bien possédant des particules opaques en suspension). Enfin, le dernier type représente les corps transparents dont le rayonnement reçu ne subit aucune atténuation lors de la traversée de la matière (cas du vide ou de quelques gaz comme l'air sec et l'azote dans l'IR ou le visible). L'émission et l'absorption de radiations sont donc des phénomènes fondamentaux du rayonnement.

Le rayonnement peut être analysé par une approche ondulatoire ou particulaire. Dans le cas d'une approche particulaire, ce rayonnement est assimilé à un gaz de photons de fréquence  $\nu$  et d'énergie  $h\nu$  aux quels nous appliquons la théorie cinétique des particules en introduisant une fonction de distribution des vitesses. L'émission de tels photons résulte de transitions entre les niveaux supérieurs et les niveaux inférieurs des atomes, le phénomène inverse étant l'absorption. Pour l'approche ondulatoire, l'analyse du rayonnement se fait à l'aide des méthodes de Fourier sous forme d'une superposition d'ondes monochromatiques planes, de vecteur d'onde  $\vec{k}$  représenté par une quantité de mouvement  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  [1].

### III.2 Grandeurs physique caractéristiques :

#### III.2.1 L'absorption :

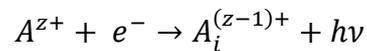
Lorsqu'un atome est soumis à une onde lumineuse, il peut absorber un photon. L'atome, initialement dans un état d'énergie électronique  $E_1$ , passe alors dans un état électronique d'énergie supérieure  $E_2 > E_1$ . Comme l'impulsion (ou quantité de mouvement) totale doit être conservée, l'atome encaisse la quantité de mouvement du photon et recule. Donc, Pour un atome initialement immobile, ce processus d'absorption est d'autant plus efficace que l'énergie  $h\nu$  du photon est proche de l'écart  $E_2 - E_1$  entre les deux niveaux d'énergie de l'atome [2].

### III.2.2 Fond continu du rayonnement :

Cressault (2001)[3] a mis évidence trois phénomènes dominants pour le fond continu du rayonnement de l'argon. Il s'agit de la recombinaison radiative, l'attachement radiatif et du rayonnement de freinage électron/ion (Brehmstrahlung).

#### III.2.2.1 La recombinaison radiative :

La recombinaison radiative d'un ion atomique de charge  $ze$  avec un électron, forme un atome ou un ion de charge  $(z-1)e$  dans un état quantique  $(i)$  et conduit à l'émission d'un photon dont la fréquence est distribuée de façon continue. Dans les plasmas thermiques, ce mécanisme est prépondérant, le processus inverse étant la photoionisation. En supposant  $A^{z+}$  dans l'état fondamental, la réaction s'écrit :



Le coefficient d'émission est égale à :

$$\varepsilon_r(\nu, T) = C_1 \frac{N_e N^{z+} z^2}{U^{z+} \sqrt{T}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] g_i^{z+} \xi_{(z-1)}(\nu, T) \quad (\text{III.1})$$

$C_1 = 5.44 \cdot 10^{-52} \text{ SI}$

$N_e$  : densité électronique ;  $N^{z+}$  : densité de l'ion  $A^{z+}$

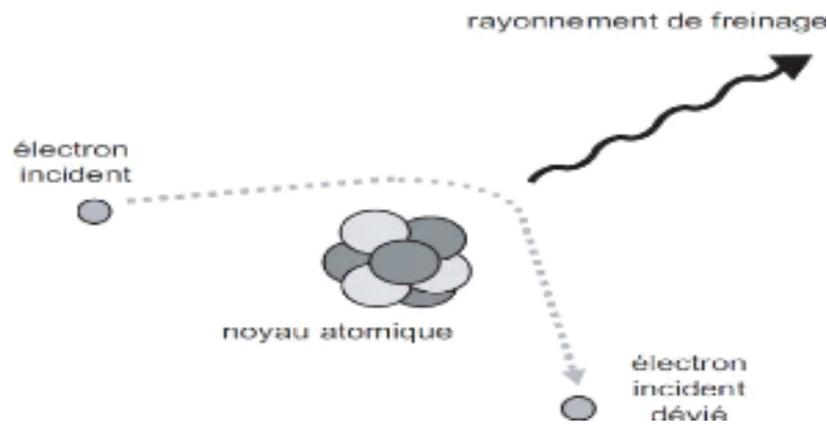
$U^{z+}$  fonction de partition de  $A^{z+}$  ;  $g_i^{z+}$  : poids statistique du niveau fondamental de  $A^{z+}$ .

$\xi(\nu, T)$ : facteur de Biberman-Schluter de  $A^{(z-1)+}$  qui caractérise la structure électronique de cet ion. il représente les corrections quantiques à un modèle "classique hydrogénoïde simplifié", dans l'hypothèse de l'E.T.L [4].

#### III.2.2.2 Le rayonnement de freinage :

Le rayonnement de freinage ou "Bremsstrahlung" en allemand (appellation historique conservée pour réduire la longueur du nom de ce processus (aussi appelé *free-free emission* en anglais), est un rayonnement électromagnétique à spectre large créé par le ralentissement de charges électriques.

Lorsque l'on bombarde une cible solide avec un faisceau d'électrons, ceux-ci sont freinés et déviés par le champ électrique des noyaux de la cible. Or, selon les équations de Maxwell, toute charge dont la vitesse varie, en valeur absolue ou en direction, rayonne. Comme la décélération des électrons n'est pas quantifiée, cela crée un flux de photons dont le spectre en énergie est continu [5].

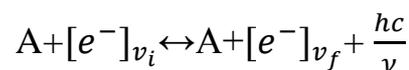


**Figure III.1** Création d'un rayonnement par freinage d'un électron dans le champ électrique d'un noyau atomique [6].

On distingue deux types de rayonnement de freinage : celui dû aux interactions électron-atome et celui dû aux interactions électron-ion.

- *Rayonnement de freinage électron-atome :*

La réaction décrivant ce processus est la suivante :



Avec  $\frac{hc}{\nu} = \frac{1}{2} m |v_i^2 - v_f^2|$ ,  $v_i$  et  $v_f$  étant les vitesses initiale et finale de l'électron respectivement.

Le coefficient d'émission spectrale ( $W/m^3/ster/m$ ) est donné par Cabannes et Chapelle [7] dans l'approximation hydrogénoïde suivant la relation :

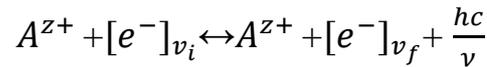
$$\epsilon_{\lambda}^{ai} = C_4 \left( \frac{c}{\lambda^2} \right) N_a N_e T^{3/2} \exp\left(\frac{-hc}{\lambda K_{BT}}\right) G(\lambda, T) \quad (III.2)$$

Avec  $C_4 = 3,42 \cdot 10^{-43}$  ( $J \cdot m / K^{3/2} / ster$ ), et  $N_a N_e$  les densités respectives des atomes neutres et des électrons.

$G(T, \lambda)$  (en  $m^2$ ) est le facteur correctif de Gaunt

- *Rayonnement de freinage électron-ion :*

Ce processus radiatif est décrit par la réaction suivante :



Dans l'approximation hydrogénoïde, le coefficient d'émission spectrale de ce processus s'exprime en fonction des grandeurs locales du plasma par la relation suivante :

$$\epsilon_{\lambda}^{ai,z+}(T) = C_5 \left(\frac{c}{\lambda^2}\right) \frac{Z_{Z+}^2 N_{Z+} N_e}{T^{1/2}} \exp\left(\frac{-hc}{\lambda K_{BT}}\right) G_{Z+}(\lambda, T) \quad (\text{III.3})$$

Avec  $C_5 = 5,44 \cdot 10^{-52}$  (J.m/K<sup>3/2</sup> /ster),  $N_{Z+}$ ,  $N_e$  la densité des ions et des électrons,  $G^{Z+}$  étant le facteur de Gaunt.

### III.2.2.3 L'attachement radiatif :

Un atome peut capturer un électron pour former un ion négatif en libérant un photon :



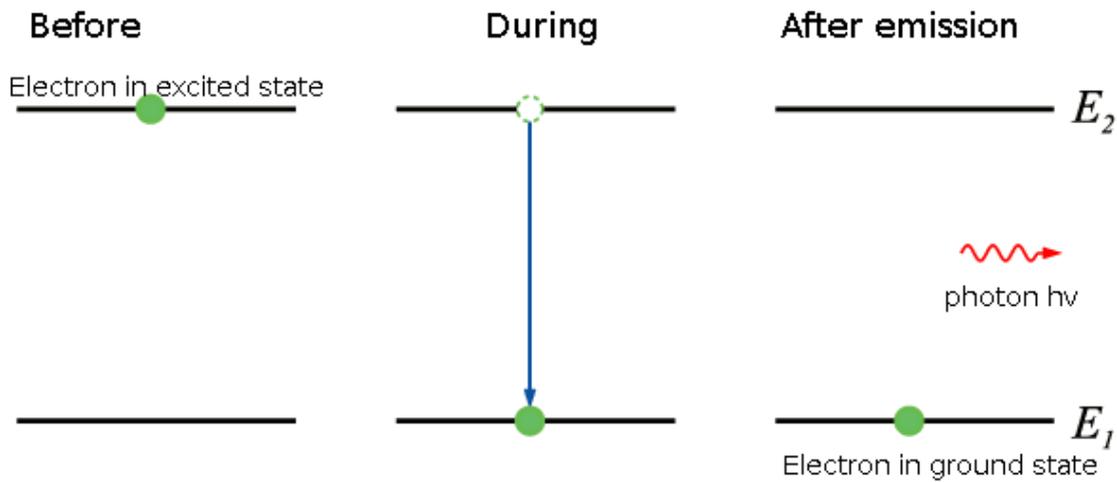
Le coefficient d'émission spectral est donné par:

$$\epsilon_a(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \exp\left(-\frac{h\nu}{KT}\right) N_{A^-} \sigma_{\text{det}}(E_c) \quad (\text{III.4})$$

Avec  $h\nu = E_a + E_e$  où  $E_e$  est l'énergie cinétique de l'électron ;  $E_a$  est l'affinité électronique de l'atome A ;  $N_{A^-}$  est la densité de l'ion négatif  $A^-$  et le  $\sigma_{\text{det}}$  est la section efficace du photo-détachement de l'ion  $A^-$  [8].

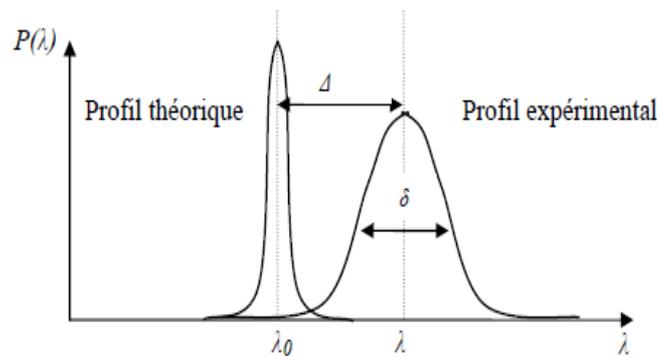
### III.2.3 Spectre des raies :

La transition d'un électron excité entre un niveau d'énergie  $E_h$  vers un niveau inférieur  $E_b$  s'accompagne d'une émission de photon d'énergie  $\frac{hc}{\lambda_{ji}}$ , induisant une réorganisation de la structure électronique.



**Figure III.2** Représentation de l'émission d'un photon [9].

Sous l'influence des perturbations créées par les électrons libres, les ions et les atomes neutres environnants la particule émettrice, le profil de la raie émise supposé symétrique est élargi et déplacé. La forme du profil a une forte influence sur le transfert radiatif de la raie. La figure III.3 présente la différence entre les profils théorique et expérimental d'une raie en fonction de la longueur d'onde.  $\Delta$  représente le déplacement de la raie et  $\delta$  sa largeur totale à mi-hauteur.



**Figure III.3** : Déplacement et élargissement d'une raie [10].

Deux types d'élargissement sont pris en compte : l'effet Doppler et les élargissements de pression.

### 3) Elargissement Doppler :

L'effet Doppler est dû à la vitesse relative des atomes émetteurs par rapport à un observateur. Si le rayonnement est émis à une longueur d'onde  $\lambda_0$  (longueur d'onde au centre de la raie), l'observateur le reçoit avec une longueur d'onde déplacée de la quantité  $\Delta\lambda$ , telle que :

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{V_s}{c} \lambda_0 \quad (\text{III.5})$$

$V_s$  et  $c$  représentent les vitesses de l'atome émetteur et de la lumière.

La fonction de distribution des longueurs d'onde est obtenue à partir de la distribution Maxwellienne des vitesses et le profil de la raie est caractérisé par une gaussienne :

$$P_D(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\lambda_D} \exp\left(-\left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right) \quad (\text{III.6})$$

Avec 
$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \left(\frac{2 K_B T}{m c^2}\right)^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

Où  $T$  est la température du plasma,  $m$  la masse de l'atome émetteur et  $\Delta\lambda_D$  la largeur Doppler.

Cette largeur est reliée à la demi-largeur à mi-hauteur Doppler telle que:

$$\delta_{1/2}^d = \sqrt{\ln 2} \cdot \Delta\lambda_D \quad (\text{III.8})$$

#### 4) Elargissement de pression :

L'élargissement de pression, dont le profil est Lorentzien, est dû à l'interaction d'un atome émetteur avec les particules environnantes appelées perturbateurs (atomes, ions ou électrons). Cette interaction provoque un élargissement et un déplacement de la raie ainsi que l'apparition de raies interdites (chevauchement des raies).

Dans le cas où les perturbateurs sont des électrons, on considère que le temps entre deux collisions est plus grand que la durée des collisions. L'effet moyen des collisions est par conséquent très faible.

Dans le cas où les perturbateurs sont des ions, le temps entre deux chocs devient court, les densités deviennent importantes et les énergies faibles (la durée des collisions augmente). La vitesse des ions étant beaucoup plus faible que celle des électrons,

Dans les plasmas trois types d'élargissements sont présents: L'élargissement de Van der Waals, l'élargissement de résonance et l'élargissement Stark.

##### a) Elargissement de Van der Waals :

L'élargissement de Van der Waals existe lorsque l'atome émetteur est perturbé par un atome neutre de nature différente ou par un atome identique dont le niveau supérieur de la raie n'est pas couplé au

niveau fondamental. Le potentiel d'interaction est de la forme  $r^{-6}$ . L'élargissement  $\delta_{1/2}^v$  (demi-largeur à mi-hauteur) et le déplacement  $\Delta_v$  sont donnés dans l'approximation des impacts par :

$$\delta_{1/2}^v = 4,08 C_6^{2/5} (\overline{V_0})^{3/5} N_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{III.9})$$

$$\Delta_v = 2,94 C_6^{2/5} (\overline{V_0})^{3/5} N_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{III.10})$$

Ou  $N_0$  est la densité des perturbateurs neutres,  $\overline{V_0}$  la vitesse relative moyenne des deux particules et  $C_6$  ( $m^6/s$ ) la constante d'élargissement donnée par la relation suivante :

$$C_6 = C_h - C_b \quad \text{avec} \quad C_{h(b)} = 6,124 \cdot 10^{-11} \alpha_p \overline{r_{h(b)}^2} \quad (\text{III.11})$$

$C_h$  et  $C_b$  ( $m^6/s$ ) sont respectivement les constantes d'élargissement de Van der Waals relatives au niveau haut (h) et au niveau bas (b) de la transition (h→b),  $\alpha_p$  est la polarisabilité de l'atome perturbateur et  $r_h, r_b$  sont respectivement les rayons moyen de l'atome émetteur dans les niveaux (h) et (b) donnés par l'expression suivante :

$$\overline{r_b^2} = \frac{1}{2z^2} a_0^2 (n_b^*)^2 (5(n_b^*)^2 + 1 - 3l_b(l_b + 1)) \quad (\text{III.12})$$

Avec  $a_0$  est le rayon de Bhor,  $l_b$  le nombre quantique orbital et  $n_b^*$  le nombre quantique effectif qui vaut :

$$n_b^* = z \left( \frac{E_H}{E_\infty - E_n} \right)^{1/2} \quad (\text{III.13})$$

$E_\infty$  et  $E_n$  sont respectivement l'énergie d'ionisation et l'énergie de l'état (n) de l'atome,  $E_H$  est l'énergie de Rydberg,  $z$  est la charge de l'atome émetteur.

Dans le cas de l'approximation quasi-statique, l'interaction de Van der Waal conduit au profil de Holtzmark de la forme :

$$P(\lambda) = \frac{1}{2} \frac{\Delta\lambda_0^{1/2}}{(\lambda - \lambda_0)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\pi\Delta\lambda_0}{4(\lambda - \lambda_0)}\right) \quad (\text{III.14})$$

Avec

$$\Delta\lambda_0 = C_6 \left( \frac{4\pi N_0}{3} \right)^2 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{III.15})$$

L'élargissement  $\delta_{1/2}^v$  et le déplacement  $\Delta_v$  sont alors donnés par :

$$\delta_{1/2}^V = 0,411\pi^3 C_6 N_0^2 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{III.16})$$

$$\Delta_V = \frac{8}{27} \pi^3 C_6 N_0^2 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{III.17})$$

b) *Elargissement de résonance :*

Ce type d'élargissement est dû à l'interaction de l'atome émetteur avec un atome identique lorsque le niveau supérieur de la raie émise est couplé au niveau fondamental. Il fait intervenir un potentiel en  $r^{-3}$ . Selon la théorie des impacts résolue à l'ordre 4, la demi largeur à mi-hauteur s'exprime de la manière suivante :

$$\delta_{1/2}^r = 2,739\pi \left( \frac{g_f}{g_r} \right)^{1/2} N_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{f_r}{m_e} \left( \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \right) \cdot \lambda_0 \quad (\text{III.18})$$

L'interaction de résonance ne produit aucun déplacement du centre de la raie :  $\Delta_r=0$

$g_f, g_r$ : Poids statistique du niveau fondamental et du niveau de résonance.

$N_0$  : Densité du niveau fondamental.

$f_r$  : force d'oscillateur du niveau résonnant.

Le profil de la raie émise dans ce cas est Lorentzien :

$$P^L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\delta_{1/2}^r}{(\delta_{1/2}^r)^2 + (\lambda - \lambda_0)^2} \quad (\text{III.19})$$

c) *Elargissement Stark :*

L'interaction entre une particule chargée et l'atome émetteur induit un élargissement de type Stark qui résulte de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des atomes sous l'influence du champ électrique créé par les articles chargées environnantes. Le profil de la raie émise est supposé Lorentzien[10].

### III.3 Profil globale d'une raie :

Chaque type d'élargissement donne lieu à un profil particulier. La convolution des élargissements dus aux effets de pression donnés par une fonction Lorentzienne et de l'élargissement Doppler décrit par une fonction gaussienne, conduit à un profil de Voigt:

$$P_V(\lambda) = \frac{\delta_L}{\pi^{3/2} \Delta \lambda_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left(-\left(\frac{y}{\Delta \lambda_D}\right)^2\right)}{\delta_L^2 + (y - (\lambda - \lambda_0))^2} dy \quad (\text{III.20})$$

Ou  $\delta_L$  est la largeur totale à mi-hauteur de l'ensemble des élargissements de type Lorentzien et  $\Delta \lambda_D$

la largeur Doppler définie en (III.7) [11].

### III.4 Equilibre thermodynamique complet :

Seuls les plasmas rencontrés en astrophysique, dans les étoiles notamment, peuvent être considérés à l'équilibre thermodynamique complet. Les échanges de matière et d'énergie avec le milieu environnant sont totalement négligeables devant les phénomènes internes à ces systèmes.

L'équilibre Thermodynamique complet existe lorsqu'il y a micro-réversibilité des processus. Chaque processus microscopique d'échange énergétique est exactement contre balancé par le processus inverse. Dans ces conditions, les lois de Maxwell, Boltzmann, de Saha et celles de Planck s'appliquent intégralement et nous permettent de décrire complètement le milieu, à l'aide de variables macroscopiques comme la température  $t$ , la pression  $P$  et la concentration des différents constituants, cette situation idéale est la plus facile à aborder mais malheureusement, elle n'est pas applicable dans la très grande majorité des plasmas obtenus en laboratoire [13].

### III.5 Equilibre thermodynamique local (ETL) :

#### III.5.1 Principe de l'ETL :

Pour décrire un plasma, on introduit la notion d'équilibre thermodynamique (ET). Dans une telle hypothèse, il y a microréversibilité de tous les processus susceptibles de modifier la population des niveaux atomiques : excitation et désexcitation par collision ou par rayonnement. En d'autres termes, chacun ces processus est censé être compensé par son effet inverse. Les fonctions de distributions microscopiques sont déterminées à partir des paramètres macroscopiques essentiels du milieu : pression et surtout température. Les lois suivantes sont ainsi vérifiées :

- La loi de Maxwell décrit la distribution des énergies cinétiques des électrons dans le plasma et permet de connaître la température électronique  $T_e$  du plasma.
- La loi de Boltzmann décrit la répartition de la population d'une espèce atomique sur ses niveaux électroniques et définit la température d'excitation du plasma :

$$\text{EQ II.1} \quad N_i = N_1 \frac{g_i}{U_a(T)} e^{-E_i/k T_{exc}} \quad (\text{III.21})$$

Où  $N_i$  est la densité de population du niveau  $i$  de dégénérescence  $g_i$ ,  $E_i$  l'énergie du niveau,  $k$  la constante de Boltzmann,  $U_a(T)$  la fonction de partition de l'atome  $a$  de densité totale  $N_a$  et  $T_{exc}$  la température d'excitation.

- La loi de Saha décrit la population des différents ions successifs d'un même élément chimique. Elle dépend de la température ionique  $T_i$  et de la densité d'électrons :

$$\text{EQ II.2} \quad \frac{N_{II} N_e}{N_I} = 2 \left( \frac{2 \pi m_e K T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{U_{II}(T)}{U_I(T)} e^{-E'_{ion}/k T_i} \quad (\text{III.22})$$

Où  $N_{II}$  et  $N_I$  sont les populations totales d'atomes dans les états d'ionisation  $II$  et  $I$ ,  $N_e$  la densité électronique au sein du plasma,  $-E'_{ion}$  le potentiel d'ionisation de l'élément chimique considéré,  $m_e$  la masse de l'électron et  $h$  la constante de Planck

On peut parler d'équilibre thermodynamique uniquement si ces lois sont vérifiées avec une même température  $T$ . On parle alors d'équilibre thermique avec une température constante dans tout le volume du plasma. Cependant, dans les plasmas LIBS, le rayonnement n'est pas isotrope, le milieu n'est pas homogène, il n'existe pas de température thermodynamique unique  $T$  dans le milieu. Mais, en considérant que les échanges d'énergie par processus radiatifs sont négligeables par rapport aux processus collisionnels, c'est à dire que l'excitation et la désexcitation des atomes sont principalement provoquées par les collisions électrons-atomes, le principe de micro réversibilité est conservé pour les processus collisionnels. Les processus radiatifs, à savoir l'absorption d'un photon, l'émission spontanée ou la recombinaison radiative sont alors négligés. Toutes les fonctions de distribution de Maxwell, de Saha et de Boltzmann restent valables dans une zone localisée du plasma et la température qui intervient est la température locale. On se trouve alors dans le cas d'équilibre thermodynamique local (ETL). Du fait de la nature transitoire d'un plasma LIBS, la prédominance des processus collisionnels dans le plasma en comparaison des processus radiatifs implique que pour réaliser l'ETL, il faut également que les temps caractéristiques de ces processus soient petits par rapport aux temps caractéristiques d'évolution de la densité et de la température électroniques. L'ETL n'est donc applicable que sur un intervalle de temps  $\Delta t$  au cours duquel  $N_e$  et  $T$  sont quasi constants.

De plus, cette hypothèse d'ETL impose d'avoir une densité électronique suffisante pour que l'on puisse considérer que les processus collisionnels sont prépondérants par rapport à la désexcitation radiative. Le critère de Mc Whirter définit la valeur de cette densité électronique limite :

$$\text{EQ II 3} \quad N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} \cdot T^{1/2} (\Delta E)^3$$

Où  $\Delta E$  (eV) est la plus grande énergie de transition pour laquelle la condition est valable et  $T$  (K) la température du plasma. Typiquement, pour un plasma LIBS usuel réalisé sur un échantillon solide, la température est de l'ordre de  $\sim 10000$  K et l'ETL est alors réalisé dès que  $N_e \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Il est à noter cependant que ce critère est une condition nécessaire pour qu'un plasma soit à l'ETL mais non suffisante. De la même manière que pour  $N_e$ , un critère seuil sur la température est nécessaire pour décrire de manière rigoureuse un plasma à l'ETL.

L'ETL n'est pas valide quand les processus comme les pertes radiatives ou la diffusion des particules deviennent importants ou lorsque le transfert d'énergie collisionnel entre les électrons et les particules lourdes est inefficace. De nombreux phénomènes physiques et chimiques complexes vont éloigner le plasma de cet équilibre, il faut citer dans ce cas:

- Les équilibres chimique et thermique non réalisés,
- La distribution des vitesses éloignée de la distribution maxwellienne,
- Les phénomènes de transport qui nuisent à l'obtention d'un plasma homogène,
- Pour les arcs électriques, le champ électrique appliqué dans une direction tend à éloigner le plasma des conditions de l'équipartition de l'énergie,
- Le plasma optiquement non épais.

D'une manière générale, nous admettons donc que, dans les plasmas thermiques à la pression atmosphérique où la densité des électrons ( $n_e$ ) est supérieure à ( $10^{16} \text{ e/cm}^3$ ), l'équilibre est réalisé [14].

## **Bibliographie :**

- [1] : <http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/27/89/27/PDF/cressault.pdf> (visité mai 2013)
- [2] : [http://www.lkb.ens.fr/recherche/atfroids/tutorial/pages/4\\_em\\_absor\\_photon.htm](http://www.lkb.ens.fr/recherche/atfroids/tutorial/pages/4_em_absor_photon.htm)(visité mai 2013)
- [3] : <http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/2042/16649/CFM20070901.pdf> (visité mai 2013)
- [4]: L. M. BIBERMAN and G. E. NORMAN : Opt. Spectrosc. 8, 230 (1960).
- [5] : <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3298>(visité mai 2013)
- [6] : [http://www.memoireonline.com/11/11/4954/m\\_Dosimetrie-des-photons-de-haute-energie4.html](http://www.memoireonline.com/11/11/4954/m_Dosimetrie-des-photons-de-haute-energie4.html)
- [7]: Cabannes F., Chapelle J. Spectroscopic plasma diagnostic in reaction under plasma conditions, 1, Chap. 7, Wiley Interscience, vol 1,ch.7, Venugopalan, Wiley Interscience, New-York (1971)
- [8] : M. GONGASSIAN : Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier , Toulouse (86).
- [9] : <http://ifips.projet.free.fr/index.php?page=conversion>
- [10] Hannachi\_Riadh : Thèse de doctorat.2011
- [11] Kinetic Theory of Gases, R.D.Present, Mc Graw-Hill Book Company (1958).
- [12]: Spectral line broadening by plasmas, H.R.Griem, Academic Press. New York (1974).
- [13]: Plasma diagnostics, G.Traving, Edition W.Lochte-Holtgreven (New York : Wiley) (1968) chap.II.
- [14] : <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/265/4/Chapitre2-Hicham-ZEGGAI.pdf> (visité Avril 2013)

# *Chapitre IV*

*Diagnostic en température d'un plasma*

*LIBS*

## Introduction :

L'émission d'un plasma est une fonction généralement compliquée dépendant de plusieurs facteurs, appelés paramètres du plasma. En LIBS, lorsqu'on a besoin d'avoir une connaissance de l'état du plasma, deux grandeurs clés doivent être déterminées: la densité électronique du plasma (d'ordinaire en  $cm^{-3}$  et notée  $n_e$ ) et la température d'excitation de celui-ci (en électronvolts ( eV ) ou en Kelvins (K) et notée par abus de langage  $T_e$  (température électronique)). Ces paramètres influencent grandement la nature du régime établi dans le plasma.

Nous portons dans ce mémoire un intérêt particulier à la température qui règne au sein d'un plasma LIBS. De manière générale, dans un plasma les différentes espèces de particules possèdent des températures souvent différentes. Le processus de thermalisation est en réalité un processus collisionnel à multiples échelles qui nécessite des collisions entre particules de même espèce pour établir une température au sein d'une population du plasma [1].

Pour que les températures de différentes populations s'équilibrent entre elles, il faut en outre que les collisions entre particules d'espèces différentes jouent également un rôle prépondérant.

Dans un plasma, on observe principalement [2] :

- Une thermalisation très rapide (quelques fs) de la population électronique à la température  $T_e$  .
- Une thermalisation plus lente (de quelques ps à environ quelques ns) de la population ionique à la température  $T_i$  .
- Plus difficilement, on observe une thermalisation des photons à la température  $T_R$ , c'est-à-dire l'émission d'un spectre de type corps noir correspondant à une source à la température d'émissivité  $T_R$  .
- Les niveaux des ions et des neutres présentent parfois une organisation électronique interne s'établissant selon une température appelée température d'excitation  $T_{exc}$ .

Suivant les modèles considérés, ces températures sont plus ou moins simplement reliées entre elles. L'Equilibre Thermodynamique Local considère simplement que  $T_e = T_i = T_{exc}$  tandis que l'équilibre collisionnel radiatif lie ces paramètres d'une façon nettement plus compliquée [3].

Comme on a vu dans le chapitre III deux types de rayonnement se superposent dans un spectre LIBS :

- Un rayonnement continu provenant des électrons libres du plasma qui, lorsqu'ils passent au voisinage d'un ion, perdent une partie de leur énergie cinétique sous forme d'un photon sans toutefois se recombiner (free-free transition). La longueur d'onde de ces photons ne correspond donc pas à une différence d'énergie entre deux niveaux quantiques. Ce phénomène est appelé Bremsstrahlung, littéralement « rayonnement de freinage » en allemand. Il est très intense dans les premiers instants

qui suivent la formation du plasma, lorsque la densité d'électrons libres est importante, puis il décroît rapidement.

- Un rayonnement discret de durée de vie beaucoup plus longue correspondant aux raies d'émissions caractéristiques des atomes, dont la longueur d'onde est quantifiée, et à certaines bandes moléculaires. C'est ce spectre de raies qui est particulièrement intéressant car il permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma, donc de l'échantillon.

On peut extraire des caractéristiques spectrales des raies un grand nombre d'informations utiles au diagnostic du plasma [1]:

- L'analyse directe des élargissements et décalages Stark des raies est très utilisée en LIBS pour déduire la densité électronique du plasma, en vertu de leur dépendance linéaire par rapport à cette dernière. Il suffit dès lors de disposer de l'élargissement (décalage) Stark observé pour une raie dans un plasma de densité connue, pour déduire la densité électronique recherchée [4].
- Il est également possible d'obtenir une estimation de la température d'excitation du plasma par le biais de la méthode du plan de Boltzmann ou de Saha- Boltzmann, en se basant sur les intensités intégrées (aires) des raies, associées aux grandeurs atomiques propres à chaque transition (niveaux d'énergie, coefficient d'Einstein). Cette méthode se base sur l'hypothèse simplificatrice d'équilibre thermodynamique local (ETL).
- La température d'ionisation du plasma est accessible à l'expérimentateur si celui-ci effectue le rapport d'intensités de raies appartenant au même élément, mais à des degrés d'ionisation différents. On utilise pour cela le formalisme introduit par l'équation de Saha et par l'équation de Boltzmann. Cette méthode repose donc également sur une hypothèse d'ETL.
- D'autres paramètres tels que l'épaisseur optique du plasma (longueur caractéristique au bout de laquelle le photon est généralement réabsorbé) peuvent rentrer en ligne de compte. L'expérimentateur peut également se servir de l'information donnée par les raies pour évaluer la transparence du plasma, paramètre influençant souvent de façon majeure la qualité de la mesure effectuée.

Si les raies spectrales se distinguent principalement par leur délai d'apparition caractéristique dans le spectre, leur morphologie permet également de séparer une raie neutre de celle appartenant à un degré d'ionisation plus élevé. Il est en effet important de souligner [5] que les raies neutres sont de forme asymétrique, là où leurs parentes issues d'éléments une ou deux fois ionisés peuvent être approximées avec une très bonne précision par des profils symétriques. Cette distinction est due à la sensibilité des atomes neutres à l'effet Stark dit « quadratique » dû à la

présence d'ions à proximité immédiate de l'émetteur, et qui induisent un champ électrique stationnaire (à l'échelle des processus quantiques mis en jeu dans une transition radiative) dans lequel est plongé l'atome. Les ions n'étant pas sensible à ce champ permanent, la contribution de l'effet Stark quadratique disparaît, et seul reste la contribution de l'effet Stark instantané et dû aux seuls électrons (également présent pour les atomes neutres), qui élargit la raie de façon symétrique. Comme souligné par Konjevic [5], cet élément peut s'avérer d'une grande importance pour la précision de la détermination des paramètres plasmas, car celle-ci peut parfois se baser sur des données obtenues dans des publications où un profil symétrique est appliqué à des raies appartenant à des éléments neutres pour en extraire leurs caractéristiques principales. Il en résulte alors des erreurs systématiques dans l'appréciation de ces paramètres, qui peut alors compromettre la précision d'un diagnostic basé sur ces transitions [6].

Par voie de conséquence le but de notre travail est de déterminer, théoriquement, la température d'un plasma d'hélium pur en se basant sur le rapport des intensités de deux raies émises par les ions neutres de l'hélium en tenant compte dans le calcul de l'émissivité des raies leurs profils élargis. Ces calculs ont été faits dans l'hypothèse d'un plasma optiquement mince et en équilibre thermodynamique local.

## **IV.1 Type de profil**

### IV.1.1 Profil gaussien

Certaines interactions génèrent un élargissement des raies de type gaussien ; ce profil est caractéristique des phénomènes liés à la distribution des vitesses des particules dans le plasma, qui d'après la théorie cinétique des gaz parfaits est maxwellienne [7]. L'effet Doppler reflète les mouvements des particules émettrices par rapport au récepteur ; c'est le seul effet que nous ferons intervenir dans le profil gaussien.

### IV.1.2 Profil Lorentzien :

Le profil de Lorentz correspond au profil des raies élargies par les effets dus à l'interaction de l'atome ou de l'ion émetteur chargées (effet Stark) ou non (effets de résonance et de Van der Waals). Lorsque les interactions mettent en jeu des électrons, dont les vitesses de déplacement sont très grandes devant celles des particules émettrices, nous considérons les collisions comme des phénomènes ponctuels dans le temps l'approximation des impacts est alors utilisée pour déterminer les élargissements correspondants [8]

Un profil lorentzien est caractérisé par l'expression suivante :

$$P_L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_L^2 + \Delta\lambda^2} \quad (\text{IV.1})$$

$\Delta\lambda_L$  Étant la demi largeur à mi-hauteur.

Le coefficient d'émission spectrale d'une raie s'écrit :

$$\epsilon_{ji}(T) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji} n_j(T) \cdot P_{ji}(\lambda, T) \quad (\text{IV.2})$$

Avec  $n_j$  la densité du niveau émetteur de l'atome,  $A_{ji}$  la probabilité de transition spontanée et  $P_{ji}$  le profil normalisé de la raie vérifiant pour une température T donnée :

$$\int_0^{+\infty} P_{ji}(\lambda) d\lambda = 1$$

La largeur à mi-hauteur des raies de l'atome d'hélium élargies par effet Stark a pour expression approchée [9] :

$$\Delta\lambda_{stark}^{He} = 1,6 \times 10^{-24} Y \times \frac{i^6}{g_i} \frac{(j-1)j^3}{2} n_e \quad (\text{IV.3})$$

$\Delta\lambda_{stark}^{He}$  est en m et  $n_e$  est en  $m^{-3}$ .

$j$  est le nombre quantique principal du niveau haut de la transition, et  $i$  celui du niveau bas,  $g_i$  est la dégénérescence du niveau bas ;  $Y$  est égal à  $1/4$  lorsque  $i=1$  et  $j=2$  et à  $1$  pour les autres transitions.

On peut donc en déduire l'expression du profil normalisé pris au centre des raies d'hélium élargies par effet Stark [7]

$$P_{stark}^{He}(\lambda_0) = \frac{1}{\pi \Delta\lambda_{stark}^{He}} \quad (\text{IV.4})$$

Dans notre étude nous nous intéresserons à l'élargissement des raies émises par les ions neutres de l'Hélium par effet Stark en fonction de la densité électronique dans un intervalle compris entre  $10^{13}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

## IV.2 Détermination de la température d'un plasma d'Hélium pur :

La température du plasma est déduite des intensités des raies spectrales obtenues par spectroscopie d'émission. Parmi les méthodes qui existent dans la littérature, nous avons choisi celle des émissivités relatives. Elle met en jeu deux raies d'une même espèce, atomique ou ionique. Comme le plasma est considéré à l'équilibre thermodynamique local, le rapport des émissivités des deux raies de longueur d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  est donné par l'expression suivante :

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2} \exp \left[ - \left( \frac{E_1 - E_2}{K_B T} \right) \right] \quad (IV.5)$$

Avec  $E_1$ ,  $E_2$  et  $g_1$ ,  $g_2$  sont respectivement, les énergies et les poids statistiques des niveaux émetteurs.  $A_1$  et  $A_2$  représentent les probabilités de transitions radiatives.

On déduit alors l'expression de la température :

$$T = \frac{E_2 - E_1}{K_B} \times \frac{1}{\ln \left( \frac{\epsilon_1 \lambda_2 A_1 g_1}{\epsilon_2 \lambda_1 A_2 g_2} \right)} \quad (IV.6)$$

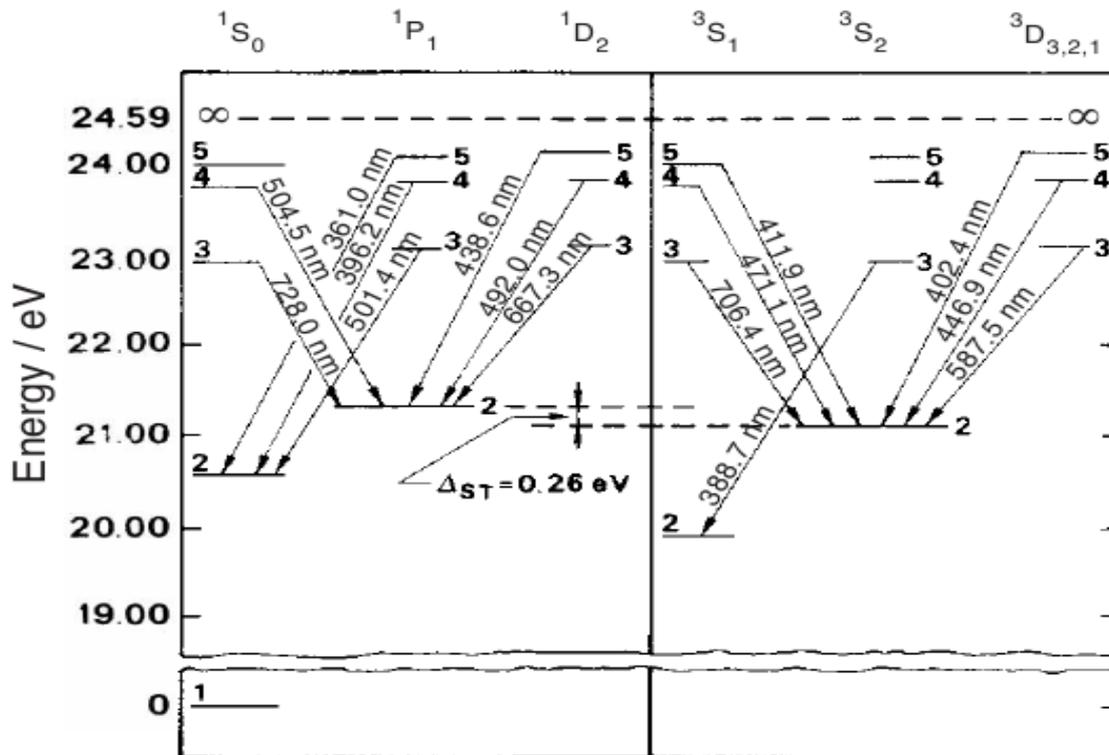
En remplaçant (IV.2) dans (IV.6) on obtient l'expression de la température du plasma en fonction du profil de la raie :

$$T = \frac{E_2 - E_1}{K_B} \times \frac{1}{\ln \left( \frac{g_1 n_2 P \lambda_2}{g_2 P \lambda_1} \right)} \quad (IV.7)$$

#### IV.2.1 Spectre d'émission de l'hélium neutre :

Les raies spectrales de l'hélium neutre sont d'un intérêt particulier en raison de deux séries de raies spectrales appartenant aux transitions radiatives entre des niveaux d'énergie singulets et triplets.

La figure 1 représente le diagramme des niveaux d'énergies et les transitions des *singulet*<sup>(a)</sup> et *triplet*<sup>(b)</sup> de l'hélium neutre dont les longueurs d'onde sont données dans le tableau 1.



**Figure IV.1** Gotrian diagramme des niveaux d'énergies et transitions des singulets et triplets de l'He neutre [10].

$\lambda./nm$ (in air)			Intensity/ arbitrary units
Observed	Assignment (l 2)	Deviation	
361.0	361.3 (5 $^1P_1 \rightarrow 2 \ ^1S_0$ )	-0.3	4 <sup>a</sup>
388.7	388.9 (3 $^3P_{2,1,0} \rightarrow 2 \ ^3S_1$ )	-0.2	64 <sup>b</sup>
396.2	396.5 (4 $^1P_1 \rightarrow 2 \ ^1S_0$ )	-0.3	26 <sup>a</sup>
402.4	402.6 (5 $^3D_{3,2,1} \rightarrow 2 \ ^3P_{2,1,0}$ )	-0.2	2 <sup>b</sup>
411.9	412.1 (5 $^3S_1 \rightarrow 2 \ ^3P_{2,1,0}$ )	-0.2	8 <sup>a</sup>
438.6	438.8 (5 $^1D_2 \rightarrow 2 \ ^1P_1$ )	-0.2	12 <sup>a</sup>
446.9	447.2 (4 $^3D_{3,2,1} \rightarrow 2 \ ^3P_{2,1,0}$ )	-0.3	19 <sup>b</sup>
471.1	471.3 (4 $^3S_1 \rightarrow 2 \ ^3P_{2,1,0}$ )	-0.2	4 <sup>b</sup>
492.0	492.2 (4 $^1D_2 \rightarrow 2 \ ^1P_1$ )	-0.2	5 <sup>b</sup>
501.4	501.6 (3 $^1P_1 \rightarrow 2 \ ^1S_0$ )	-0.2	25 <sup>b</sup>
504.5	504.8 (4 $^1S_0 \rightarrow 2 \ ^1P_1$ )	-0.3	15 <sup>a</sup>
587.5	587.6 (3 $^3D_{3,2,1} \rightarrow 2 \ ^3P_{2,1,0}$ ) D <sub>3</sub> line	-0.1	72 <sup>b</sup>
667.7	667.8 (3 $^1D_2 \rightarrow 2 \ ^1P_1$ )	-0.1	23 <sup>b</sup>
706.4	706.6 (3 $^3S_1 \rightarrow 2 \ ^3P_{2,1,0}$ )	-0.2	32 <sup>b</sup>
728.0	728.1 (3 $^1S_0 \rightarrow 2 \ ^1P_1$ )	-0.1	18 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Bandpass = 2 nm, gain = 25. <sup>b</sup>Bandpass = 1 nm, gain = 25.

**Tableau 1** Transitions et longueurs d'ondes des raies d'émission de l'hélium neutre [10].

Le rapport d'intensité de deux raies spectrales de l'He neutre impliquant un niveau émetteur singulet et un autre triplet ont souvent été utilisées à des fins de diagnostic des plasmas [11], [12], [13], [14]. Et en particulier le rapport des intensités  $I(728 \text{ nm})/ I(706.4 \text{ nm})$  pour la détermination de la température du plasma.

Dans ce travail on se propose de déterminer théoriquement, la température d'un plasma d'hélium pur à partir du rapport d'intensité

$$\frac{I(3 \ ^1S_0 \rightarrow 2 \ ^1P_1)}{I(3 \ ^3S_1 \rightarrow 2 \ ^3P_{2,1,0})}$$

$$T = \frac{E(3^1S_0) - E(3^3S_1)}{k_B} \times \frac{1}{\ln\left[\frac{g(3^3S_1)}{g(3^1S_0)} \cdot \frac{n(3^1S_0)P(3^1S_0)}{n(3^3S_1)P(3^3S_1)}\right]} \quad (\text{IV.8})$$

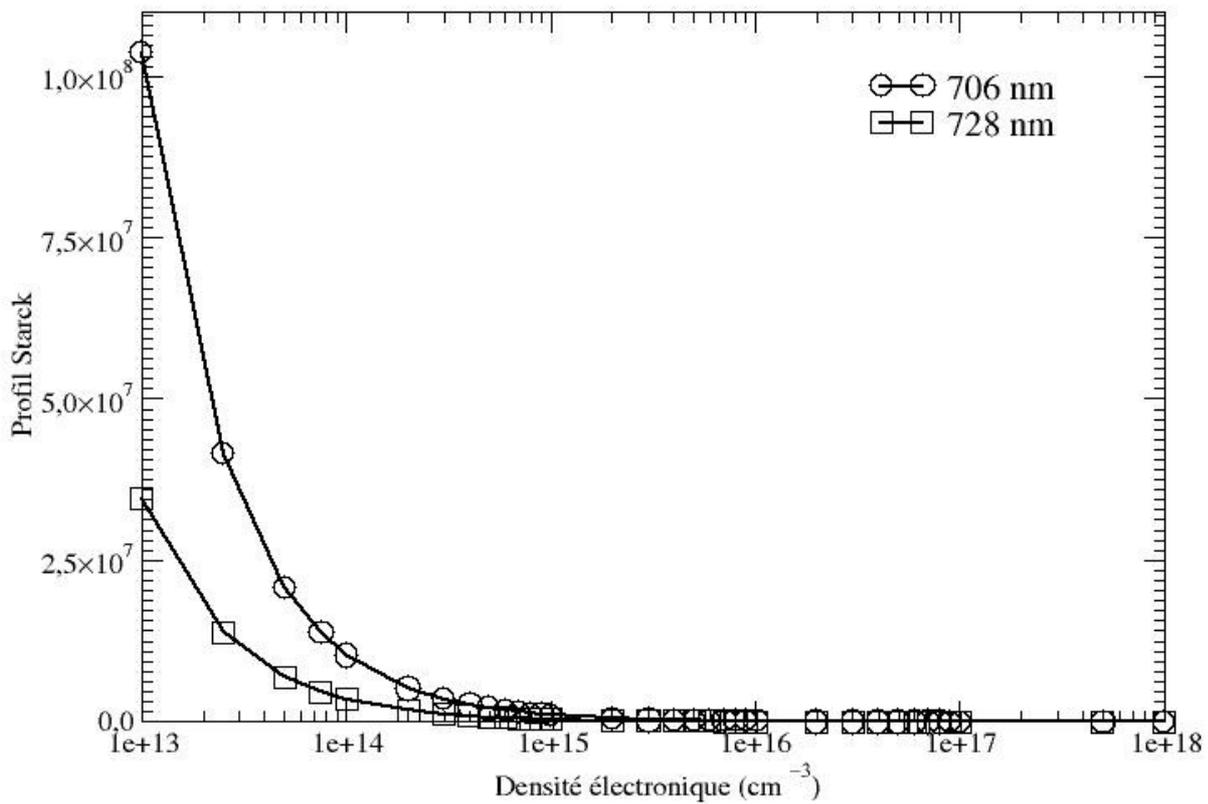
Les caractéristiques des raies utilisées émises par l'Hélium neutre utilisées dans notre étude ont été extraites du NIST [15] sont regroupées dans le tableau suivant.

$\lambda_{ji}(nm)$	Transition	$E_j(eV)$	$E_i(eV)$	$A_{ji}(s^{-1})$
728.1349	$1s3s \ ^1S_0 \rightarrow 1s2p \ ^1P_1$	22.920	21.218	1.829e+07
706.571	$1s3s \ ^3S_1 \rightarrow 1s2p \ ^3P_{0,1,2}$	22.718	20.964	2.784e+07

**Tableau2** : Transition, longueurs d'ondes, probabilités radiatives et énergies des niveaux supérieurs et inférieurs des raies d'He I [15].

Comme le plasma considéré dans notre étude est de composition simple, et étant donné qu'on s'intéresse aux populations des niveaux d'un seul atome qui est l'hélium neutre, les populations des niveaux émetteurs des raies considérées dans notre étude, ont été déterminées en assumant un équilibre thermodynamique local et en considérons un plasma optiquement mince.

Par ailleurs nous avons optimisé le profil des ces raies en considérant l'élargissement Stark dans le calcul des émissivités. Dans la figure 2 nous présentons la variation du profil pour chacune des deux raies 728 nm et 706 nm en fonction de la densité électronique dans un large domaine variant de  $10^{13}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

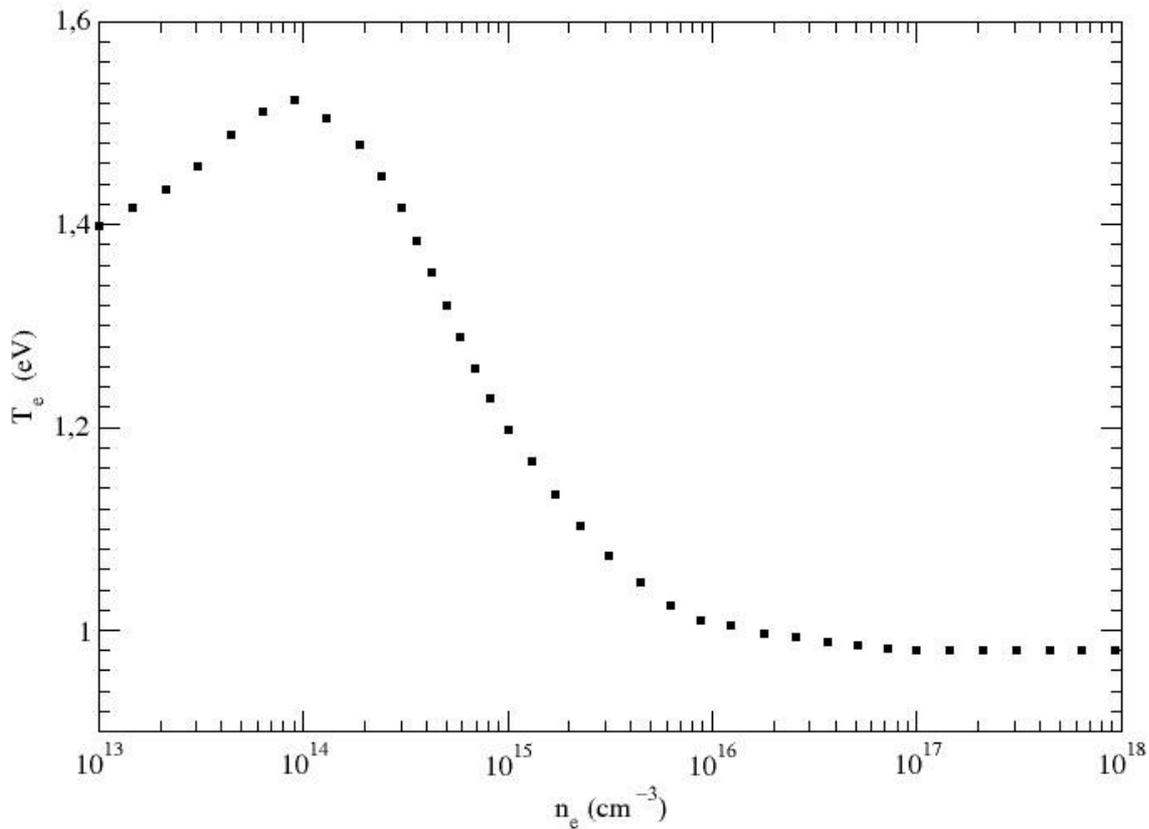


**Figure 2 :** variation du profil des raies He I, 728nm (courbe en cercles) et 706nm (courbe en carrées) en fonction de la densité des électrons.

Nous remarquons bien dans cette figure que les deux raies sont notablement élargies par effet Stark dans le domaine de densité variant entre  $10^{13}$  et  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

La raie 706nm qui correspond à la transition  $1s3s \ ^3S_1 \rightarrow 1s2p \ ^3P_{0,1,2}$  est particulièrement sensible à cet effet, son profil décroît d'un facteur de 100 dans le domaine de sensibilité de la densité électronique c'est-à-dire  $10^{13}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Quand la densité devient suffisamment grande l'élargissement par effet Stark s'atténue.



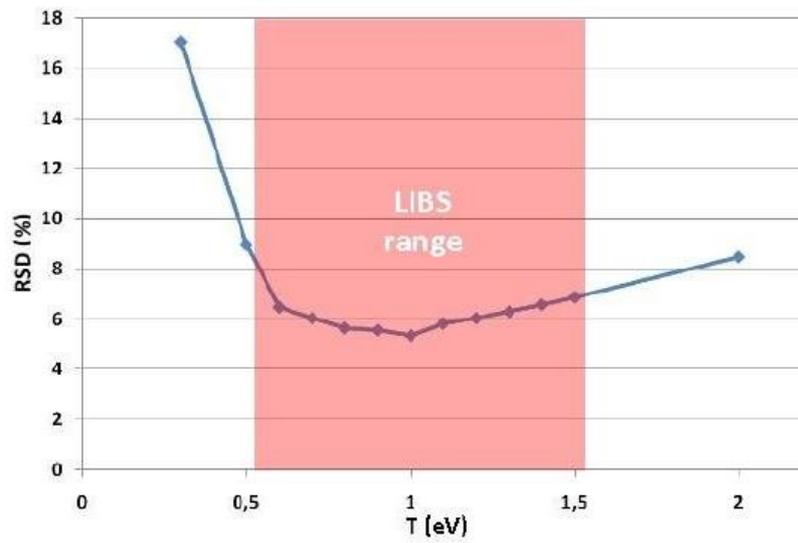
**Figure 3 :** Variation de la température électronique d'un plasma d'Hélium pur en fonction de la densité des électrons libres déduite du rapport  $I(728 \text{ nm})/I(706.4 \text{ nm})$  des raies de l'He I.

Nos résultats du calcul de la température du plasma d'hélium neutre extraite à partir du rapport des intensités des raies  $I(728 \text{ nm})/I(706.4 \text{ nm})$  ou l'élargissement dû à l'effet Stark a été pris en considération dans l'optimisation de leur profils respectif, en fonction de la densité électronique du plasma dans le domaine  $10^{13} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , sont représenté dans la figure 3.

Nos résultats montrent que, dans le domaine de densité  $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  la température du plasma augmente de 1.399 à 1.525 eV qui correspondent à la phase d'expansion du plasma.

Lorsque la densité du plasma augmente, entre  $10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , les collisions au sein du plasma deviennent de plus en plus importante alors le processus de thermalisation commence, petit à petit à s'établir ce qui, par voie de conséquence, conduit à une baisse progressive de la température du plasma jusqu'à ce que le plasma se stabilise à une température de 0,980 eV à une densité de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Le profil de la température obtenue est assez cohérent et correspond bien au domaine de variation de la température des plasmas LIBS qui est compris entre 0.5 et 1.5 eV comme le montre la figure 4.



**Figure IV.4:** Evolution en fonction de la température électronique de l'écart relatif à T e de la température d'excitation trouvée par diagramme de Boltzmann. [1].

**Bibliographie :**

- [1] : G. TRAVAILLÉ, P h.D. Thesis 2010, Université Bordeaux1.
- [2] : Ian H. HUTCHINSON. Principles of plasma diagnostics. Cambridge University Press, 2nd edition, 2002.
- [3] : Gabriele CRISTOFORETTI, Alessandro DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, Stefano LEGNAIOLI, Elisabetta TOGNONI, Vincenzo PALLESCHI and Nicolo OMENETTO, Spectrochim. Acta Part B, 65, 1, 86-95, 2010.
- [4] : Jaione BENGOCHEA, Carlos ARAGÓN and Jose Antonio AGUILERA, Spectrochim. Acta Part B, 60, 7-8, 897- 904, 2005.
- [5]: Nikola KONJEVIC, Phys. Rep., 316, 339-401, 1999.
- [6] : Z. MIJATOVIC, R. KOBILAROV, B. T. VUJICIC, D. NIKOLIC and Nikola KONJEVIC, J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf., 50, 3, 329-335, 1993.
- [7] :Kinetic Theory of Gases, R.D.Present, Mc Graw-Hill Book Company (1958).
- [8]: Spectral line broadening by plasmas, H.R.Griem, Academic Press, New York (1974).
- [9] : H.W.Drawin et F.Emard, Beitr. Plasma phys., 13 (1973) 143-168.
- [10]: Manuel E. Minas da Piedade and Mário N. Berberan, J. Chem. Ed 75 [13] : Y.
- [11] :Y.Andrew et al. Plasma Fusion Control Fusion, 42, 301 (2000)
- [12] : H. Yamazaki et al. Plasua Fusion ans research, 2 (2007) 5115.
- [13] : Punzmann, Review of Scientific Instruments, Volume 72, Issue 1(2007)
- [14] : C.A. Henry et al., Spectrochimica Acta Part B 62 (2007) 1390
- [15] :A. Kramida, Yu Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2012). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.0), [Online]. Available: [http://physics.nist.gov/asd\\_](http://physics.nist.gov/asd_) [2013, June 20]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

# *Conclusion*

Le but de ce manuscrit était de déterminer la température d'un plasma LIBS en se basant sur les émissivités relatives de raies spectrales émises par les ions neutres de l'Hélium en tenant compte des profils élargis par effet Stark;

Néanmoins un calcul plus raffiné de la température d'un plasma LIBS imposerait l'inclusion de plusieurs paramètres tels que le phénomène d'auto absorption des raies spectrales (par le calcul du facteur de fuite) et l'opacité du plasma (épaisseur optique) qui ont été, pour des raisons de simplification, non pris en considération dans nos calculs.

Par ailleurs il serait intéressant, d'investiguer le fond continue qui se superpose au spectre de raies. Le Bremsstrahlung possède diverses propriétés intéressantes qui peuvent être exploitées afin d'élargir la gamme de diagnostics accessibles à l'expérimentateur. En effet, lorsque le Bremsstrahlung est présent, il est possible de se servir du fait que le plasma est quasi transparent aux longueurs d'ondes où ne se situe que ce dernier pour évaluer localement la transparence du plasma (ainsi que sa profondeur optique) aux longueurs d'ondes adjacentes, où des raies sont présentes. La relation entre rayonnement continu et raies atomiques ou ioniques peut également être exploitée dans des diagnostics d'une grande richesse.

## **Résumé**

La spectroscopie d'émission du plasma induit par laser conduit à la technique LIBS, acronyme qui signifie *laser-induced breakdown spectroscopy* en anglais. Dans cette technique, un petit plasma est généré en focalisant une impulsion laser sur un échantillon d'intérêt, qu'il soit solide, liquide ou gazeux. L'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma permet d'identifier et de quantifier les éléments contenus initialement dans le volume ablaté de l'échantillon. La polyvalence, la facilité de mise en œuvre, la rapidité de réponse, la sensibilité et la possibilité de réaliser des analyses à distance font de la LIBS une technique à très fort potentiel applicatif, ceci particulièrement dans les domaines liés à la protection de l'environnement. Dans ce mémoire, nous faisons le point sur le diagnostic de la température d'un plasma LIBS théoriquement.

## **Abstract**

Emission of laser-induced plasma leads to the LIBS technique, acronym for laser-induced breakdown spectroscopy. In this technique, a small plasma is generated by focusing laser on a sample of interest, whether solid, liquid or gaseous pulse. The spectral analysis of the light emitted by the plasma is used to identify and quantify the components originally contained in the sample volume ablated. The versatility, ease of implementation, speed of response, sensitivity and the ability to perform remote scans are of the LIBS technique with very high application potential, this is especially in areas related to protection environment. In this paper, we focus on the diagnosis of the temperature of a plasma LIBS theoretically.