



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen  
Faculté des Sciences  
Département de Physique



Laboratoire de physique théorique

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

*Option: Physique des gaz et des Plasmas*

# Thème

**Etude d'un plasma produit par ablation laser**

Présentée par :

**Melle DJAOUANI Nedjwa**

Le mercredi 3 Juillet 2013 *Devant le jury composé de MM.*

- **Pr LEMERINI Mostefa** ..... (Président)
- **Pr LIANI Bachir** ..... (Encadreur)
- **Pr LASRI Boumediene** ..... (Examineur)

Année universitaire : 2012-2013

# Remerciement

On remercie tout d'abord notre bon dieu tout puissant de nous avoir donné le courage pour accomplir ce travail.

On tient à remercier et à exprimer notre sincère reconnaissance à Mrs Liani Bachir pour sa qualité humaine, pour l'encadrement dont on a pu bénéficier et le temps qu'il nous a accordé dans une atmosphère de confiance.

Nous remercions les membres de jury qui nous a vous fait l'honneur d'évaluer et d'examiner notre travail.

Enfin nous tenons à remercier tous les gens qui on contribuer de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction Général</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur Les plasmas</b> .....	4
I.1. Historique .....	5
I.2. Description .....	5
I.3. Transformation de plasma .....	6
I.4. Caractérisation de plasma .....	7
I.5. Température des espèces .....	7
I.5.1. Plasmas froids .....	7
I.5.2. Plasmas thermique.....	8
I-5-3. Plasma chauds .....	9
I.6. Autres caractéristiques.....	9
I.6.1. Le degré d'ionisation.....	9
I.6.2. Le paramètre plasma.....	10
I.7. Les applications de plasma .....	10
<b>Chapitre II : L'ablation laser</b> .....	11
II. 1. Introduction au laser.....	12
II.2. Définition.....	12
II.3 Les caractéristiques de la lumière laser.....	12
II.4 Fonctionnement du laser .....	13
II. 5 l'ablation laser .....	15
II.6 Principe d'ablation laser .....	16
II.7 Applications.....	16
II.7.1 Domaine médicale .....	17
II.7.2. Traitement de surfaces .....	18
II.7.3. Découpage.....	19
II.7.4. Soudure .....	20
II.7.5. Décapage.....	20
<b>Chapitre III : Plasma de l'ablation laser</b> .....	23
III.1. Introduction .....	24

III.2. Absorption d'énergie par une cible solide .....	24
III.3. Formation d'un plasma en milieu gazeux .....	24
III.3.1. Initiation d'un plasma : apparition des premiers électrons libres .....	25
III.3.1.1 L'ionisation multiphotonique .....	25
III.3.1.2. L'effet thermoïonique .....	25
III.3.2. Croissance du plasma.....	26
III.4. Ablation laser d'une surface par formation d'un plasma .....	27
III.4.1. Phénoménologie de l'interaction laser-matière dense .....	27
III.4.2. Absorption de la lumière laser incidente par la surface qui contrôle la vaporisation de l'échantillon.....	27
III.4.3. Initiation du plasma.....	28
III.4.4. Phase d'équilibre.....	28
III.5. Paramètres influant sur la formation et l'analyse spectroscopique du plasma .....	28
III.6. Rayonnement émis par un plasma induit par laser .....	29
III.7. Spectroscopie de plasma induit par laser .....	30
III.7.1. Préambule .....	30
III.7.2. Principe de la spectroscopie de plasma induit par laser .....	31
III.7.3. Les avantages .....	33
III.7.4. Les applications .....	33
III.8. Les laser Nd : Yag .....	34
III.8.1. Les avantages des lasers Nd : YAG .....	34
III.8.2. Caractéristiques des lasers Nd : YAG ( $\lambda=1064$ nm).....	35
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>36</b>

*Introduction*  
*Générale*

# Introduction générale

---

A la fin des années 1970 et au début des années 1980, les évolutions technologiques font apparaître des lasers robustes à pulses reproductibles, ainsi que des détecteurs sensibles et intensifiés pour la détection spectrométrique hautement sensible. La caractérisation des plasmas induits par laser prend dès lors un essor : l'exploitation des informations qualitatives et quantitatives issues de l'ellipsoïde de courte durée ouvre la voie à une technique analytique émergente

La technique LIBS permet la génération d'un plasma induit par laser dans tous les milieux (gaz surface solide, surfaces liquides, etc.) ; elle correspond au transfert d'énergie qui qualifie le processus de dissociation, d'excitation et d'ionisation et le volume d'échantillonnage. Son évolution spatiale et temporelle constitue la difficulté du processus de l'analyse par spectrométrie d'émission.

Lors d'un impact du faisceau laser sur la surface d'un matériau, une plume du plasma se forme au-dessus du matériau traité. Ce plasma contient des électrons, des atomes et des ions du matériau évaporé interagissant avec le gaz ambiant, s'il est présent. Les dimensions, ainsi que les paramètres de cette plume du plasma, évoluent très rapidement avec le temps. L'étude de la dynamique et des paramètres de cette plume est très importante, parce qu'ils influent sur tous les processus physiques ayant lieu à la surface du matériau traité.

L'ablation laser implique des processus physiques complexes et simultanés, comme le transfert de chaleur dans la cible, la fusion et la vaporisation du matériau, l'excitation et l'ionisation des atomes de la vapeur, l'expansion du plasma, l'interaction du plasma avec le faisceau laser, le rayonnement du plasma. La compréhension des interactions laser-matière exige la conception d'un outil analytique qui assemble plusieurs sous-systèmes (laser, optiques, spectromètre, détecteur, algorithme de traitement des données spectrales).

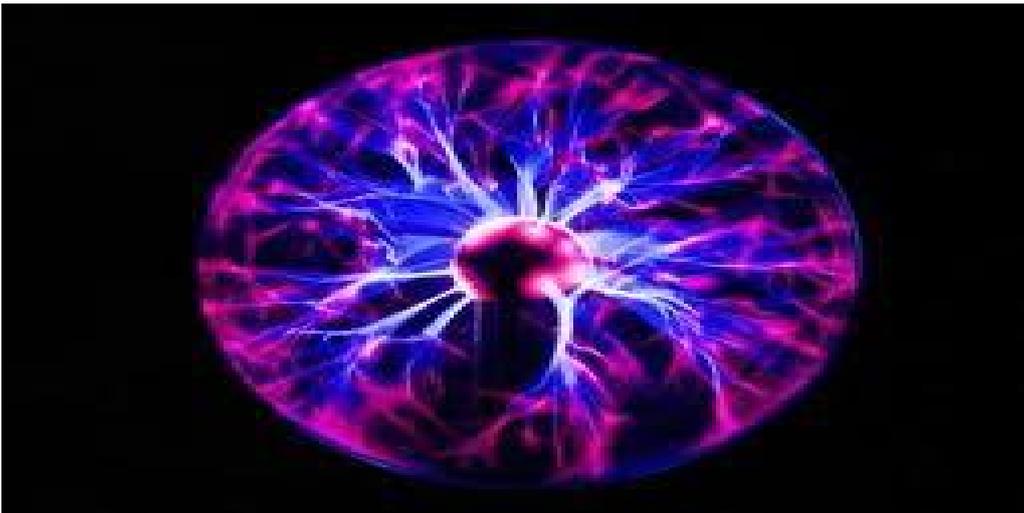
Le présent travail est une étude bibliographique du plasma produit par impulsion. Ce mémoire est rédigé en trois chapitres dont le premier donne une présentation générale du plasma comme un état de la matière, en évoquant leurs multiples applications technologiques. Dans le deuxième chapitre on expose certaines propriétés des lasers, également une description des plasmas produit par ablation laser est donnée.

## Introduction générale

---

Le troisième chapitre est une énumération des processus physiques complexes et simultanés qui accompagnent le phénomène d'ablation depuis la production des premiers électrons jusqu'à la production du plasma et son expansion.

*Chapitre I*  
*Généralités sur Plasma*



## I-1. Historique

C'est en 1923 que les physiciens **Langmuir** et **Tanks** ont introduit la première fois le terme plasma pour désigner le gaz ionisé contenu dans un tube de décharge. La physique des plasmas, science du **20<sup>e</sup>** siècle est née de l'étude des décharges dans les gaz. Depuis 1920 cette discipline s'est considérablement développée en raison de son intérêt (milieux naturels, applications industrielles), intégrant l'essentiel des Connaissances de la physique moderne. Dans la nature, le plasma constitue le quatrième état de la matière et fait suite, dans l'ordre croissant des températures, aux états solides, liquides et gazeux. La phase plasma correspond, à l'équilibre Thermodynamique, à l'ionisation totale d'un gaz par collision entre les particules neutres. Cette situation ne peut être atteinte, dans ces conditions, qu'à très haute température (supérieur à **50000 K**) afin que l'énergie d'agitation thermique soit du même ordre que le seuil d'ionisation des neutres.

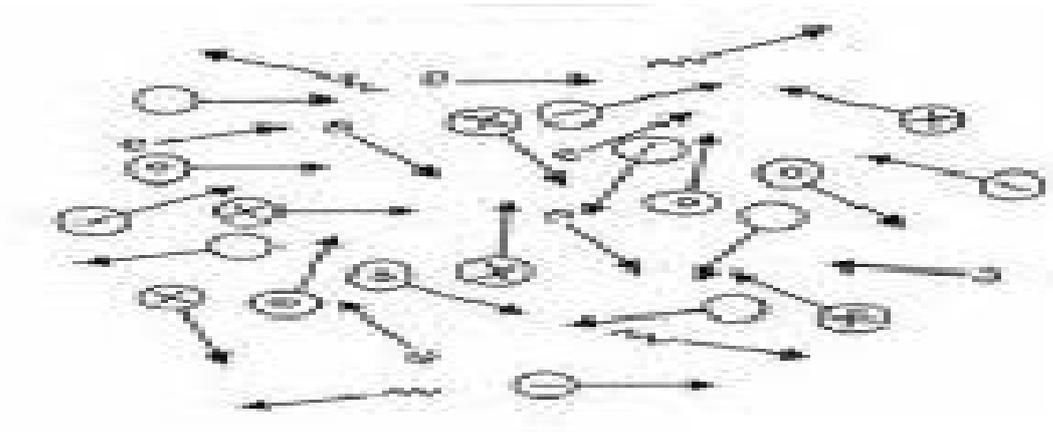


Figure I.1 : l'état plasma

## I-2. Description

Le plasma, tout comme le solide, le liquide, ou le gaz, est un état de la matière. Il n'est visible sur Terre qu'à très haute température, quand l'énergie est telle qu'elle réussit à arracher des électrons aux atomes. On observe alors ce qu'il est convenu d'appeler une sorte de « soupe » d'électrons extrêmement actifs dans laquelle « baignent » des noyaux d'atomes. Le terme plasma, appelé aussi « quatrième état de la matière », a été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain Irving Langmuir en 1928 par analogie avec le plasma sanguin auquel ce phénomène s'apparente visuellement. Dans les conditions usuelles, un milieu gazeux ne permet pas la conduction de l'électricité. Lorsque ce milieu est soumis à un champ électrique faible, un gaz pur est considéré comme un isolant parfait, car il ne contient

# Chapitre I : Généralités sur Plasma

aucune particule chargée libre (électrons ou ions positifs). Les électrons libres et les ions positifs peuvent apparaître si on soumet le gaz à un champ électrique de forte intensité ou à des températures suffisamment élevées, si on le bombarde de particules ou s'il est soumis à un champ électromagnétique très intense. Lorsque l'ionisation est assez importante pour que le nombre d'électrons par unité de volume soit comparable à celui des molécules neutres, le gaz devient alors un fluide très conducteur qu'on appelle plasma. À l'origine, un plasma désignait un gaz ionisé globalement neutre, puis cette définition a été étendue aux gaz partiellement ionisés dont le comportement diffère de celui d'un gaz neutre. Aujourd'hui, on parle de plasma lorsque la matière que l'on observe contient un grand nombre de particules de natures différentes qui peuvent interagir entre elles et avec l'environnement : c'est une soupe d'électrons, cations, anions, atomes neutres.

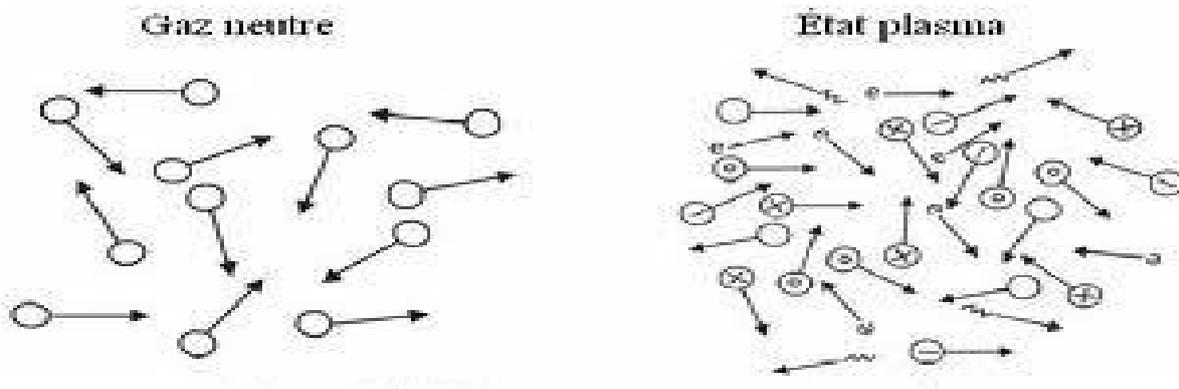


Figure I.2. Schéma de la différence entre *gaz neutre* et le *plasma*

### I-3. Transformation de plasma

Dans les conditions usuelles, un milieu gazeux ne permet pas la conduction de l'électricité. Soumis à un champ électrique faible, un gaz pur est isolant parfait. Le caractère d'isolant électrique tient au fait qu'un gaz ne contient aucune particule chargée libre (électrons ou ions positifs). Des électrons libres et des ions positifs peuvent cependant apparaître si l'on soumet le gaz à un champ électrique de forte intensité ou à des températures suffisamment élevées, si on le soumet à un bombardement de particules ou encore s'il est soumis à un champ électromagnétique très intense. Lorsque l'ionisation est assez importante pour que le nombre d'électrons par unité de volume soit comparable à celui des molécules neutres, le gaz, devenu plasma, est un fluide très conducteur. La transformation d'un gaz en plasma (gaz ionisé) ne s'effectue pas à température constante pour une pression donnée, avec une chaleur latente de changement d'état, comme pour les autres états, mais il s'agit d'une

transformation progressive. Lorsqu'un gaz est suffisamment chauffé, les électrons des couches extérieures peuvent être arrachés lors des collisions entre particules, ce qui forme le plasma.

## I-4. Caractérisation de plasma

On caractérise les plasmas à partir de leur degré d'ionisation, leur densité et leur température électronique [1]. Cette première approche permet de constater que la physique des plasmas couvre un domaine de densité électronique allant de  $10^6 \text{ m}^{-3}$  (espace interstellaire) à  $10^{30} \text{ m}^{-3}$  (plasmas dans les métaux, étoiles) pour des températures comprises entre  $10^2 \text{ K}$  (espace interstellaire) et  $10^8 \text{ K}$  (intérieur des étoiles, plasmas de fusion). La physique des plasmas tient donc une place importante dans l'étude des milieux naturels (astrophysique) et des gaz ionisés produits en laboratoire. Le plasma est extrêmement répandu dans l'Univers puisqu'ils représentent plus de **99 %** de la matière connue. Toutefois, ils passent presque inaperçus dans notre environnement proche, « la Terre », étant données leurs conditions d'apparition très éloignées des conditions nécessaires à la vie terrestre. Cette discipline est encore trop peu enseignée. La raison en est son doute la complexité de cette matière de synthèse qui fait pratiquement appel à tous les domaines physiques (mécanique statistique, mécanique quantique, théorie des collisions physique nucléaire, théorie cinétique, équations de transport, thermodynamique, ondes, rayonnement...).

## I-5. Température des espèces

Un plasma, du fait qu'il contient des espèces ionisées, contient aussi des électrons libres (par neutralité globale du plasma, exception faite des faisceaux de particules). Les électrons ont une masse 2000 fois plus faible que les ions (le rapport masse du proton ou du neutron sur masse de l'électron vaut plus exactement 1836), ils ont donc moins d'inertie et sont plus « réactifs ». Il est donc plus facile de donner de l'énergie aux électrons qu'aux espèces plus lourdes, les ions. On va alors scinder les plasmas en deux catégories :

- **les plasmas froids**

Aussi appelé « plasma non thermique », ou encore « plasma hors équilibre ». A cause de leur mobilité les électrons sont très accélérés dans les champs électrique, leur température monte rapidement. (Elle peut atteindre 10000 degrés), elle est supérieure à celle des ions  $T_i \ll T_e$ . Les ions sont considérés comme « froids » et ne pourront faire que des réactions chimiques possibles avec leur énergie [2]. Les particules lourdes neutres ou ioniques ont

même température de l'ordre de 300 à 1500 K. Le gaz est faiblement ionisé avec un taux d'ionisation compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$ . Les plasmas froids peuvent être étudiés en laboratoire. Les scientifiques ont alors acquis un savoir-faire expérimental, actuellement largement appliqué dans les industries (gravure, dépôts PVD/CVD...).

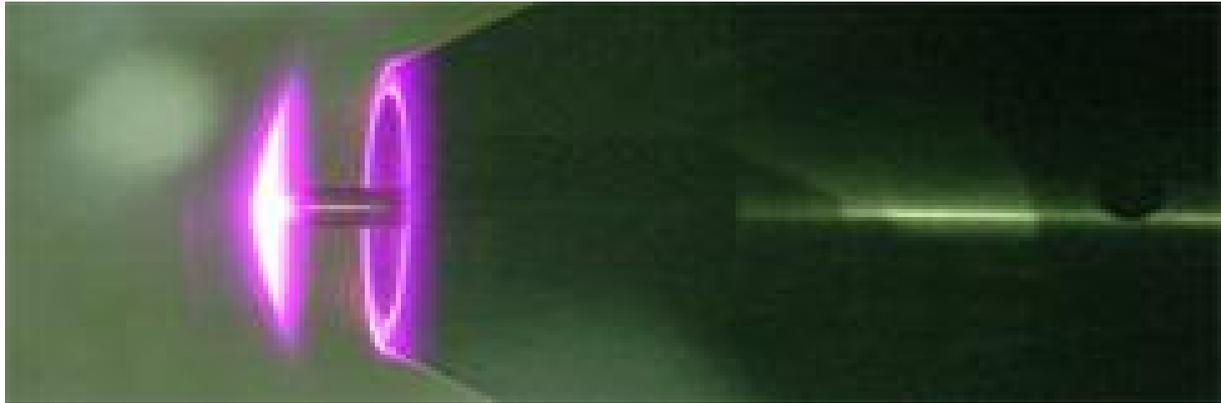


Figure I.3. Plasma froid

- **les plasmas thermiques**

Les plasmas thermiques sont en générale en équilibre thermodynamique complet ou local. Toutes les espèces constituant ces plasmas sont caractérisées par une température unique, autrement dit l'énergie cinétique est bien répartie entre toutes ces particules. L'état d'équilibre thermodynamique est vérifié lorsque le nombre de collisions est assez important et aussi lorsque chaque processus qui se produit dans le plasma est équilibré par son processus inverse [3] [4].

Ces plasmas sont principalement produits par des arcs électriques et des décharges Radio Fréquence. La principale caractéristique des plasmas thermiques est qu'ils sont générés à la pression atmosphérique ou à son voisinage, c'est-à-dire pour simplifier entre  $10^4$  et  $10^6$  Pa. Ils relèvent de la cinétique classique et de l'équation de Boltzmann. Du fait de la pression, les collisions entre particules sont très nombreuses et l'ionisation est essentiellement due à un effet thermique. Ils correspondent à des densités d'électrons comprises entre  $10^{20}$  et  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  et des températures entre 6 000 et 25 000 K. Dans ces plasmas, les champs électriques (sauf au voisinage des électrodes dans les arcs) et les libres parcours moyens sont trop faibles pour produire un état d'ionisation par collision inélastique directe. L'ionisation est alors essentiellement un phénomène thermique du aux collisions élastiques.

- **plasmas chauds**

Ou encore « plasma de fusion » : les électrons, mais aussi les ions sont assez énergétiques pour influencer le comportement du plasma. La température des ions et des électrons est supérieure à 10 millions de degrés. Le gaz est complètement ionisé (l'objectif étant de produire de l'énergie électrique à partir de la fusion contrôlée). Les plasmas chauds demandent plus d'énergie pour leur création [6], et les installations qui les produisent sont donc moins nombreuses (car plus coûteuses...) et moins accessibles. Le savoir-faire qui s'est développé est essentiellement théorique, donc plus fondamental.

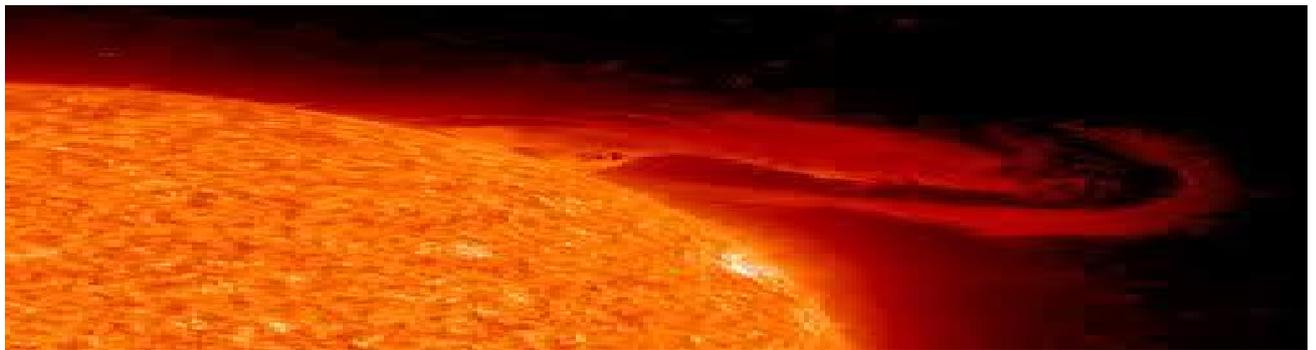


Figure I.4. Plasma chaud.

## I-6. Autres caractérisations

Pour caractériser les plasmas et les phénomènes liés on utilise différentes notions :

### I-6-1. Le degré d'ionisation $\alpha$

$$\alpha = \frac{n_e}{n_n + n_n} \quad \text{Avec : } n_e: \text{Densité électronique}$$

-Si  $\alpha \ll 1$  : alors le plasma est dit « *faiblement* » ionisé.

-si  $\alpha \approx 1$  : alors il est dit « *fortement* » ionisé.

Si on rapproche le degré d'ionisation des interactions particulières on pourra aussi classifier selon les mêmes catégories :

Un gaz faiblement ionisé a des fréquences de collision électron-neutre supérieures aux fréquences de collision électron-ion ou électron-électron.

On utilisera la notation usuelle :  $\nu_{e0} \gg \nu_{ee}, \nu_{ei}$

Pour un gaz fortement ionisé on a alors :  $\nu_{e0} < \nu_{ee}, \nu_{ei}$

## I-6-2. Le paramètre plasma

$\Gamma$

$$\Gamma \approx \frac{\langle E_p \rangle}{\langle E_c \rangle} \approx \frac{e^2 n^{\frac{1}{3}}}{\epsilon_0 k T}$$

$\langle E_p \rangle$  : Représente l'énergie potentielle moyenne liée aux interactions coulombiennes.

$\langle E_c \rangle$  : Représente l'énergie cinétique moyenne liée à l'agitation thermique.

-Si  $\Gamma < 1$  : le plasma est faiblement corrélé : il est dit « cinétique ».

-Si  $\Gamma > 1$  : le plasma est fortement corrélé.

## I-8. Les applications du plasma

Les propriétés uniques du plasma donnent lieu à un large éventail d'applications potentielles et réelles. On peut regrouper les applications du plasma en trois catégories [1], [7] [8] :

– Le plasma comme outils de divers traitements :

1. Traitement de surfaces : Nettoyage de surfaces, activation de surface, Gravure.
2. Synthèse de matériaux.
3. Dépôt de matériaux : PVD, PECVD, torche plasma.
4. Source de chaleur : Découpage, Soudage, Incinération, Recuit.

– Le plasma comme source de rayonnement :

1. Source de lumière.
2. Affichage à écran plat.
3. Source de rayon X.
4. Lasers.

– Le plasma comme source d'énergie :

1. Energie de fusion.
2. Générateurs MHD.

- Environnement :

1. Traitement des effluents polluants gazeux ou liquides,
2. Vitrification et traitement de déchets (amiante, REFIOM...),
3. Traitement de l'eau,
4. Destruction des bactéries et neutralisation des odeurs.

Chapitre II :  
Ablation laser

## II-1. Introduction

*LASER* qui signifie: <Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation>, C'est une invention qui a été élaboré de 1917 à nos jours, toujours plus complexe d'années en années... En passant d'une simple énonciation du principe, a la conception du *MASER*, en passant par la mise au point jusqu'au laser bleu. Nous allons étudier en détail chaque étape concernant le laser jusqu'a aujourd'hui. Les lasers sont classes d'une part en fonction de leurs modes de fonctionnement et d'autre part en fonction du milieu actif utilise. Cependant ils restent tous des lasers avec un mode de fonctionnement familier. On caractérise la lumière laser pour quatre choses : sa directivité, elle est monochromatique, cohérente et elle amplifie la lumière de base.

## II-2. Définition

Un *laser* émet une lumière monochromatique c'est à dire de longueur d'onde précise et unique [9]. Une lumière monochromatique n'est pas forcément une lumière cohérente. Cependant la lumière laser, elle, est cohérente. On dit d'une lumière qu'elle est cohérente lorsque tous les photons sont en phase. C'est grâce à cette cohérence particulière du laser que l'énergie transportée par le rayon est très importante et rend la lumière extrêmement directionnelle et d'une grande pureté spectrale. C'est ainsi que la lumière est amplifiée, on peut donc parler de rayon laser.

## II-3. Les caractéristiques de la lumière laser

- La divergence du faisceau laser est très faible : le faisceau est très directif. Une grande partie des applications du laser mettent en œuvre la très grande directivité du faisceau.
- La valeur de la puissance lumineuse émise par le laser peut paraître faible : Cependant, la réponse à la photodiode1 est presque dix fois plus importante lorsqu'elle est placée sur le trajet du faisceau laser que lorsqu'elle est placée à 20 cm de la lampe à incandescence : c'est que cette puissance se trouve répartie sur la très faible section du faisceau. La puissance par unité de surface du faisceau, ou intensité énergétique, est donc donnée par :

$$E\left(\frac{\text{Watt}}{\text{m}^2}\right) = \frac{\text{Flux énergétique(en Watt)}}{\text{Surface}(\text{m}^2)}$$

## Chapitre II : Ablation laser

---

Certain lasers, les lasers à impulsions émettant pendant des durées très brèves, de l'ordre de *10-15 secondes* peuvent délivrer pendant une telle durée une puissance de 1TW soit mille fois la puissance d'un réacteur nucléaire,...). La durée de telles impulsions est la plus courte durée d'un phénomène produit par l'homme [10]. En effet le rayonnement laser peut être émis en <impulsions déclenchées> (*de quelques picosecondes à quelques centaines de nanosecondes*), en <impulsions relaxées> (*de la microseconde à quelques centièmes de seconde*) et en <émission continue> (*supérieure à 0.25 seconde*). Cependant pour tous les lasers, l'intensité énergétique émise est beaucoup plus élevée que celle des sources de lumière classique.

- La lumière laser est une lumière monochromatique : c'est à dire qui ne contient qu'une fréquence ou qu'une longueur d'onde bien déterminée. Le spectre de la lumière laser, à notre échelle d'observation ne comporte qu'une seule raie. Sa longueur d'onde est donc précise et unique. Les longueurs d'ondes des radiations émises par les différents types de lasers sont comprises entre **10nm** Et **100mm**.
- Cette lumière est aussi de source cohérente : On appelle cohérence d'une source de lumière son aptitude à permettre la réalisation de phénomènes lumineux bien contrastes et visibles. Ces phénomènes lumineux pourront prendre des valeurs élevées. On peut parler de cohérence spatiale, temporelle ou spectrale. La cohérence spatiale fait que les rayons sont parallèles entre eux et ont la même direction. Si l'émission de tous les photons s'effectue en même temps on parlera de cohérence temporelle et si le rayonnement est monochromatique (*de même longueur d'onde*) la cohérence sera spectrale. C'est pourquoi on parle de rayon laser.



Figure. II.1. Lumière cohérente.

### II-4. Fonctionnement du laser :

Tout d'abord, il est nécessaire d'introduire le concept de quantification de la matière : les électrons sont repartis sur des niveaux d'énergie discrète (les <couches>). Cette hypothèse

## Chapitre II : Ablation laser

est fondamentale et non intuitive : si on considère l'image selon laquelle les électrons orbitent autour du noyau, cela revient à dire qu'ils ne peuvent se trouver que sur certaines orbites bien précises. La connaissance du niveau où peuvent se trouver les électrons définit l'état de l'atome. Ces états sont numérotés par ordre croissant d'énergie avec un nombre entier  $n$ , pouvant prendre les valeurs 1, 2, ... L'état  $n=1$  est donc l'état d'énergie la plus basse, correspondant à un électron sur <l'orbite > la plus proche du noyau. Ensuite, le principe de fonctionnement d'un laser est d'exciter les électrons d'un milieu, puis y déclenche l'émission de photons en cascade. Ces photons sont émis sous forme d'un rayon (*caractéristique de la lumière laser*) [11].

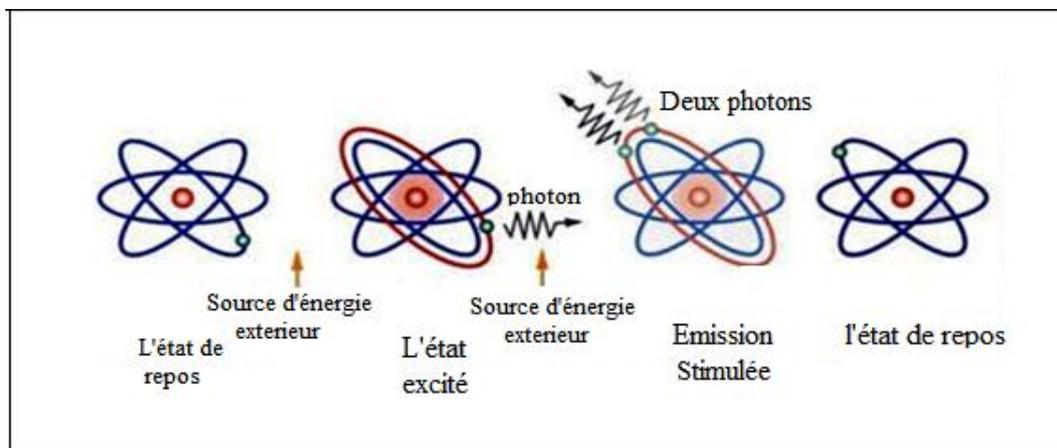


Figure II.2. l'excitation d'un atome avec émission spontanée ou simultanée de photons.

Le laser est fondamentalement un amplificateur de lumière. C'est pourquoi le dispositif du laser consiste en un réservoir d'électrons appelé milieu actif. Ce milieu peut être solide, liquide ou gazeux. Il est associé à une source excitante qui élève les électrons à des niveaux d'énergie supérieurs. Cette excitation du milieu actif est appelée <pompage >.

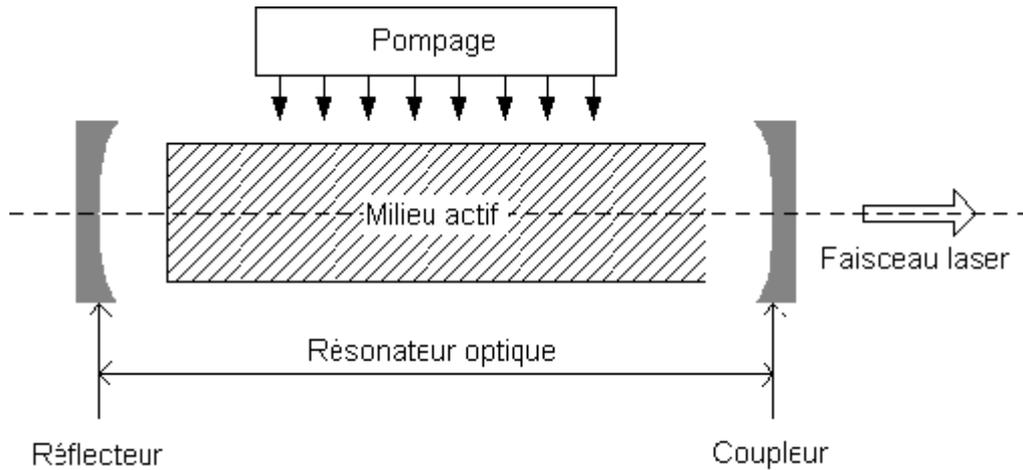


Figure. II.3. Schéma d'un laser typique

Dans un second temps, de la lumière est injectée dans le milieu et provoque des collisions entre les photons et des électrons excités. Lors de ces collisions les électrons reviennent à leur niveau d'énergie initial et renvoient de nouveaux photons. Deux miroirs situés aux extrémités du laser se réfléchissent les photons émis, la lumière se densifiant à chaque parcours. L'un des deux miroirs est semi réfléchissant, ce qui permet à une fraction de la lumière d'être relâchée à chaque aller-retour. C'est ce processus dit <d'émission stimulée> et d'origine quantique qui amplifie la lumière. La lumière laser doit sa cohérence au fait que les photons du milieu naissent sur le passage d'autres photons qui sont en phase avec eux dans leur déplacement. De plus les photons obtenus par émission stimulée ont la même énergie et la même direction que les photons incidents, ce qui explique la pureté et la directivité du faisceau (*les photons qui ne se déplacent pas dans l'axe des miroirs vont se perdre dans les parois opaques*). Dans le cas de lasers à impulsions, il n'y a pas de miroir semi réfléchissant : le laser est équipé d'un obturateur qui libère le faisceau lorsque l'on commande le tir. Entre deux impulsions, il faut un certain temps pour que le milieu actif soit convenablement pompe. L'émission lumineuse d'un corps est due à une certaine diminution de l'énergie des éléments qui le composent, par exemple lors du passage d'électrons des orbites externes aux orbites internes d'un même atome.

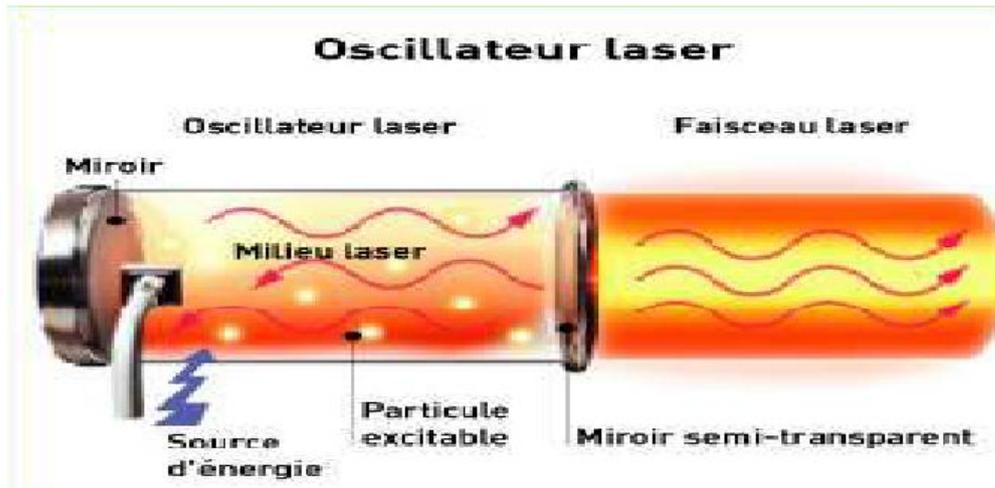


Figure. II.4. Source d'énergie va exciter les particules du milieu laser qui pourront alors émettre de la lumière.

### II-5. L'ablation laser

Ablation laser -d'une cible solide et l'expansion du plasma généré dans le gaz ambiant - est un phénomène complexe qui dépend de *l'interaction entre l'impulsion laser et la cible* d'une part, et celle, entre *le plasma et le gaz ambiant* d'autre part.

Cette dernière a lieu, pour une ablation avec une impulsion *nanoseconde*, en présence de l'impulsion laser puisque le démarrage du plasma se produit dans un intervalle de temps de la centaine de *picoseconde* plus court que la durée de l'impulsion.

L'ablation au laser est le processus d'enlèvement de matière à partir d'un solide (*ou parfois de liquide*) de surface en l'irradiant avec un faisceau laser. Au flux laser bas, la matière est chauffée par l'énergie laser absorbée et s'évapore ou se sublime. Au flux laser élevée, le matériau est généralement converti en un plasma. Généralement, l'ablation laser se réfère à enlever de la matière avec un laser pulsé, mais il est possible de réaliser l'ablation matériau avec un faisceau laser à onde continue si l'intensité du laser est suffisamment élevée [12]. La profondeur sur laquelle l'énergie laser est absorbée, et donc la quantité de matière enlevée par une seule impulsion laser, dépend des propriétés optiques du matériau et la longueur d'onde laser et d'impulsion longue de masse totale ablation de la cible par impulsion laser est généralement appelé pour que le taux d'ablation des impulsions laser peut varier dans un très large éventail de durée (milli secondes à femto secondes) et les flux, et peut être contrôlée avec précision. Cela rend l'ablation laser très précieux à la fois pour la recherche et les applications industrielles.

### II-6. Principe d'ablation laser

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*) est relativement simple. Un faisceau laser impulsion (*le plus souvent nanoseconde*) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis-à-vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...) [14] . Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat.

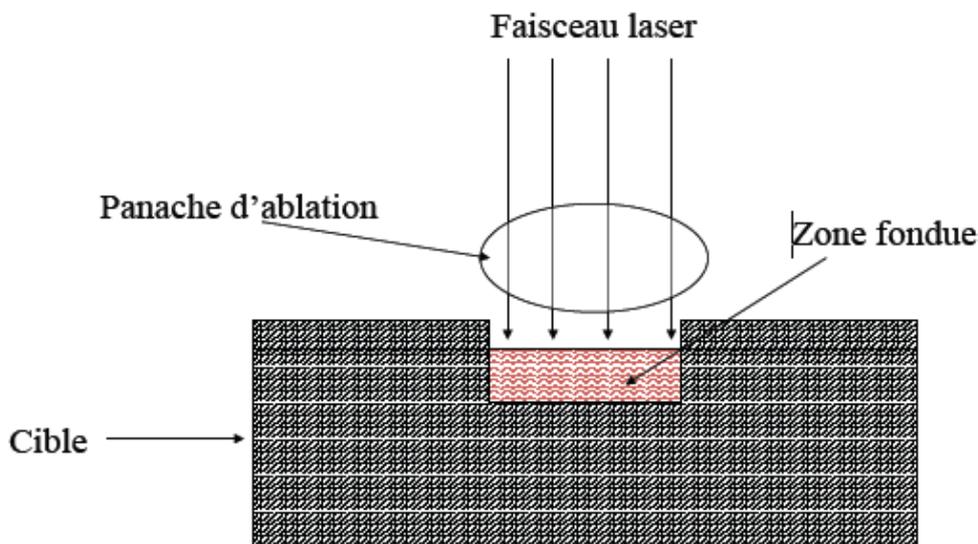


Figure II.5. Schéma de principe de l'ablation laser.

### II-7. Applications

L'application la plus simple de l'ablation au laser est d'enlever la matière d'une surface solide d'une manière contrôlée. Usinage laser et plus particulièrement de perçage laser sont des exemples; lasers pulsés peut forer extrêmement petites, des trous profonds grâce à des matériaux très durs. Impulsions laser très courtes enlever de la matière si rapidement que l'entourant matériau absorbe très peu de chaleur, de sorte perçage laser peut être effectuée sur les matières délicates ou sensibles à la chaleur, y compris l'émail dentaire (la dentisterie au laser). Plusieurs travailleurs ont eu recours à l'ablation laser et la condensation du gaz pour produire des nanoparticules d'oxydes métalliques [15] , de métaux et carbures métalliques.

## Chapitre II : Ablation laser

---

Également, l'énergie laser peut être absorbée de manière sélective par des revêtements, en particulier de métal, de sorte  $CO_2$  : YAG à impulsions lasers peuvent être utilisés pour nettoyer les surfaces, enlever la peinture ou de revêtement, ou pour préparer les surfaces de peinture sans endommager la surface sous-jacente. Lasers de forte puissance nettoyer une grande tache avec une seule impulsion. Lasers de faible puissance utilisée de nombreuses petites impulsions qui peuvent être numérisés sur une zone. Une autre classe d'applications utilise l'ablation au laser pour traiter la matière enlevée dans de nouvelles formes soit pas possibles ou difficiles à produire par d'autres moyens. Un exemple récent est la production de nanotubes de carbone.

➤ Domaine médicale :

-La méthode est simple, et vise à retirer une partie du corps (dans le domaine médical) [16] . D'un point de vue médical, il faut tout d'abord endormir le patient. Une anesthésie générale est pratiquée. Ensuite, l'ablation peut commencer. Cette ablation vise à créer une sorte de *rayon de dioxyde de carbone*, très concentré et puissant, qui va permettre, de par sa puissance, de sectionner le membre voulu.

-L'ablation se fait donc ici par un processus érosif, c'est-à-dire que le laser *creuse* la peau, puis bien sur le reste du membre, jusqu'à ce que celui-ci soit entièrement séparé du reste du corps.



Figure II.6. a. Avant d'utiliser l'ablation laser



Figure II.6. b. Après d'utiliser l'ablation laser

## Chapitre II : Ablation laser

---

-L'ablation laser est également utilisée, et cela est assez connu, pour les *opérations de l'œil*, plus précisément de la *cornée*. Lorsqu'une tâche apparaît sur la surface de l'œil, ou que la cornée est déformée, c'est cette technique précisément qui est alors utilisée pour corriger le problème. Ainsi, l'ablation laser a la capacité de corriger les problèmes comme *l'astigmatisme*, *la myopie* ou encore *l'hypermétropie*, problèmes pour lesquels de plus en plus de personnes souhaitent se faire opérer.

➤ Traitement de surfaces :

-L'ablation sélective : Est une technologie utilisée pour la réalisation de circuits électroniques sur céramique. Le laser présente l'avantage d'être extrêmement précis sur l'épaisseur de la couche à ablater et sur la définition des motifs d'ablation [17], [18] .

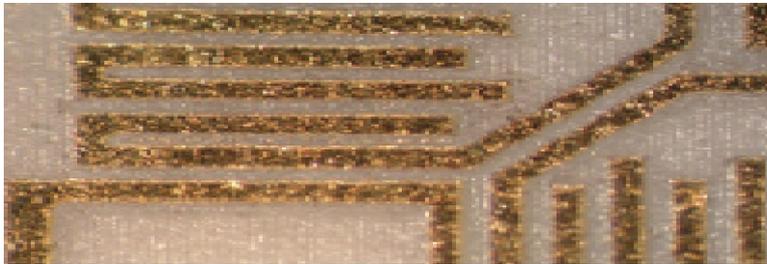


Figure II.7. Ablation laser sur céramique.

-Le laser a la faculté de pouvoir retirer des couches très fines et de manières très sélectives. On ablate ainsi de fines couches d'or sur céramique. Le laser permet de traiter les surfaces suivant différents objectifs. La précision du laser permet un traitement très localisé. Les principales applications sont l'ablation sélective de couches fines, le nettoyage au laser, l'enlèvement de matière ou la création de textures sur un matériau.

-La maîtrise du procès permet de sublimer la matière lors de l'enlèvement de matière ou au contraire d'agir très superficiellement pour nettoyer une surface sans en altérer la matière. Supprimer une couche de rouille, décontaminer une pièce, restaurer une matière sont autant d'opérations qu'il est possible de réaliser au laser.

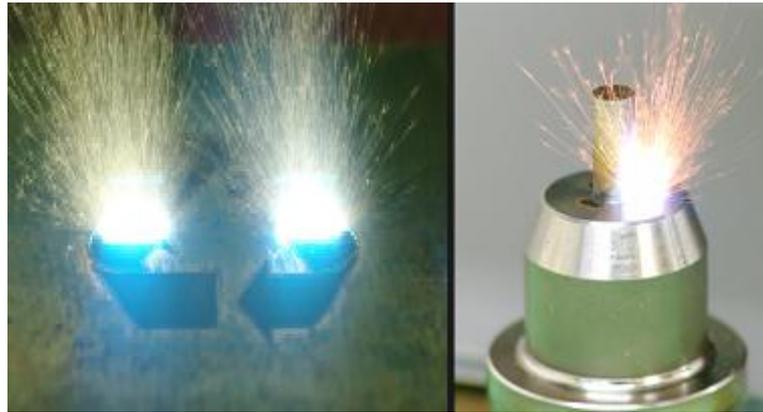


Figure II.8. Traitement de surfaces.

➤ Le découpage par laser :

Le découpage laser est un procédé de découpe de la matière (*métal, bois...*) exploitant la grande quantité d'énergie concentrée sur une très faible surface fournie par le laser. Ce procédé permet une découpe précise, nette et rapide de nombreux matériaux jusqu'à quelques centimètres. La découpe se fait sans effort sur la pièce et la zone affectée thermiquement est assez faible (*de l'ordre de 0,5 mm sur les métaux*) ce qui permet d'avoir des pièces très peu déformées. [1].

\*-La découpe de verre par laser existe et sont exploitées aujourd'hui de manière industrielle, néanmoins les spécialistes cherchent à améliorer les performances du procédé. D'une manière générale, la découpe de verre par laser présente plusieurs avantages majeurs :

- Une méthode sans contact.
- Des bords de coupe francs avec peu de débris et qui ne nécessitent pas une étape de polissage ultérieure.
- La possibilité de découper des verres multicouches ou feuilletés. [\*]



Figure. II.9. Découpe au Laser.

➤ Soudure:

Le laser CO<sub>2</sub> est également utilisé pour des applications spécifiques où il est nécessaire de fondre de manière localisée le verre depuis la surface dans les secteurs de la photonique ou de la chimie de laboratoire par exemple. La clé est en général une rotation régulière de la pièce sous le faisceau de manière à produire un échauffement le plus homogène possible. [\*\*].

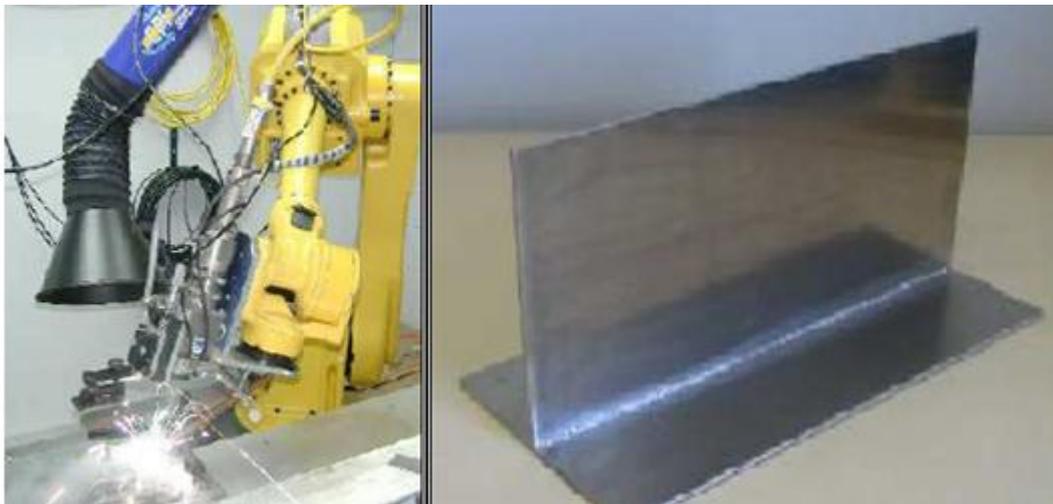


Figure. II.10. Soudage laser : Machine et pièce soudé.

➤ Décapage :

Depuis quelques années, le laser YAG ou à fibre est utilisé pour la décoration de bouteilles ou flacons en verre. Le décapage par laser peut intervenir à deux niveaux, soit pour éliminer un revêtement organique ou métallique (film mince) sur le verre, soit pour éliminer un résidu de

verre dans un moule de bouteille ou de flacon. Le processus de décapage fait appel, selon les paramètres laser, à une ablation directe du revêtement ou à un effet de type « choc laser ».



Figure II.11. Ablation laser sur flacon de parfumerie

Chapitre III :  
Plasma de l'ablation laser

### III-1. Introduction :

L'ablation laser peut survenir lorsqu'un certain niveau d'énergie par unité de surface est atteint, augmentant ainsi la probabilité que des phénomènes d'absorption multi-photons et de vaporisation directe surviennent. Simultanément, on assiste alors à la vaporisation, l'atomisation, l'excitation et l'ionisation d'une partie de la matière formant la cible, ce qui entraîne la formation d'un plasma au-dessus de la cible.

L'observation des raies émises par ce plasma révèle de l'information sur les espèces présentes. On appelle cette technique spectroscopie de plasma induit par laser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS). Cette technique extrêmement intéressante du point de vue analytique d'ailleurs connue un important essor au cours de la dernière décennie dans le domaine métallurgique, du recyclage et de la détection d'explosifs à distance entre autre. Grâce à l'échantillonnage par laser, elle permet de diminuer le temps de préparation des échantillons, de travailler où les conditions sont difficiles et d'analyser de faibles quantité de matière avec une excellente résolution spatiale. Malheureusement, cette technique dépend de plusieurs paramètres et l'obtention de résultats quantitatifs fiables requiert bon nombre de considérations.

### III-2. Absorption d'énergie par une cible solide

Les effets de l'irradiation d'une cible avec un laser de haute intensité peuvent être séparés en deux phénomènes : l'ablation de matière - en analyse on parlera d'échantillonnage – et la formation d'un plasma. Le phénomène d'ablation est lié à l'absorption d'énergie par la surface du matériau par excitation simple ou multi-photons ou encore par claquage diélectrique [19]. La dissipation d'énergie par vaporisation étant beaucoup plus lente que la vitesse de l'apport, les couches sous-jacentes sont chauffées avant que la couche superficielle ne se transforme en gaz. L'augmentation de pression et de température, à un niveau nettement supérieur à la température de vaporisation, provoque l'explosion de la surface.

### III-3. Formation d'un plasma en milieu gazeux

Le mécanisme de formation d'un plasma suite à l'interaction laser et un milieu gazeux se produit en deux étapes séquentielles, suivies d'un retour à l'équilibre énergétique par relaxation des espèces composant le plasma [20] :

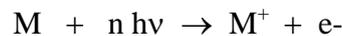
### III-3-1. Initiation d'un plasma : apparition des premiers électrons libres

L'initiation du plasma consiste à mettre en route les mécanismes de création d'électrons libres. Les premiers électrons libres présents (rayonnement cosmique et émission thermoïonique) contribuent à l'apparition de nouveaux électrons libres qui eux-mêmes continuent le processus. La concentration en électrons libres augmente alors rapidement : une forme de réaction en chaîne se produit.

D'autres phénomènes peuvent être impliqués dans la formation d'électrons libres :

#### III-3-1-1 L'ionisation multiphotonique

L'ionisation multiphotonique ou MPI (Multiple Photon Ionisation) est l'absorption simultanée par un atome ou une molécule de plusieurs photons d'énergie  $h\nu$  jusqu'à ionisation de celui-ci. Le phénomène d'ionisation multiphotonique est décrit par la réaction[21] :



$M$  : atome éjecté de l'échantillon ;  $M^+$  : atome ionisé,  $n$  : nombre de photons

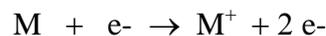
$h$  : Constante de Planck;

$\nu$  : Fréquence du laser ;  $e^-$  : électron libre

Si  $\varepsilon_1$  est l'énergie d'ionisation de la particule, le nombre  $n$  de photons d'énergie  $h\nu$  doit donc être supérieur à la partie entière de  $(\varepsilon_1 / h\nu + 1)$  pour qu'il y ait ionisation.

#### III-3-1-2. L'effet thermoïonique

Les électrons absorbent l'énergie du pulse laser. S'ils acquièrent suffisamment d'énergie, ils provoquent des collisions et peuvent ioniser les atomes de l'échantillon présents dans la vapeur. Le nombre d'électrons libres augmente de manière exponentielle par réactions en chaîne multiples [21] :

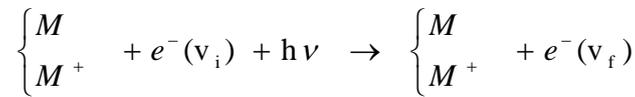


$M$  : atome éjecté de l'échantillon ;  $e^-$  : électron libre ;  $M^+$  : atome ionisé.

Ce phénomène intervient quand le gaz contient des microparticules de taille supérieure à 0,1 mm dont la densité en milieu atmosphérique normal est supérieure à  $10^3$  particules.cm<sup>-3</sup>. Irradiées par le laser, la température des microparticules augmente générant des électrons par émission thermoïonique.

### III-3-2. Croissance du plasma

Les électrons ainsi générés vont absorber l'énergie du rayon laser par collisions Bremsstrahlung inverses [22] :



Un électron libre absorbe l'énergie du faisceau laser par collisions inélastiques avec des ions et des atomes jusqu'à être suffisamment énergétique pour ioniser les atomes présents dans la vapeur, c'est la formation du plasma.

Les deux contributions de l'inverse Bremsstrahlung sont :

- L'IB électron-ion

$$\alpha_{IB,e-i} = \left[ 1 - \exp\left(\frac{hc}{\lambda K_B T}\right) \right] \frac{4\lambda^3 e^6 n_e}{3hc^4 m_e} \sqrt{\frac{2\pi}{3m_e K_B T}} (Z_1^2 n_{i1} + Z_2^2 n_{i2}) \quad (\text{III-1})$$

- L'IB électron-neutre

$$\alpha_{IB,e-n} = \left[ 1 - \exp\left(\frac{hc}{\lambda K_B T}\right) \right] \varphi n_e n_0 \quad (\text{III-2})$$

Avec

$\varphi$ : La section efficace pour l'absorption d'un photon avec un électron lors d'une collision avec des neutres.

Le terme  $\left[ 1 - \exp\left(\frac{hc}{\lambda K_B T}\right) \right]$  qui est commun entre les deux processus d'IB tient compte de l'émission stimulée.

L'expansion du plasma a lieu préférentiellement à contre-courant du faisceau laser, en direction de la source d'apport énergétique. La vitesse de croissance est de l'ordre de  $10^5 \text{ m.s}^{-1}$ , mais de façon anisotrope selon les directions, ce qui explique la forme caractéristique du plasma en forme d'ellipsoïde [23].

Les premiers électrons accélérés par collisions Bremsstrahlung inverses créent de nouveaux électrons libres par ionisation. Le nombre d'électrons libres augmentant rapidement, le phénomène d'ionisation est de plus en plus important dans la « vapeur d'atomes », c'est « l'ionisation en cascade » entraînant la croissance du plasma.

### III-4. Ablation laser d'une surface par formation d'un plasma :

#### III-4-1. Phénoménologie de l'interaction laser-matière dense :

Le mécanisme de formation d'un plasma sur ou au voisinage de matière dense (surface solide, liquide) diffère par rapport à celui des gaz, en particulier dans la phase initiale durant laquelle la densité de puissance issue du flash laser focalisé chauffe violemment la surface. L'effet de fusion et de volatilisation se traduisent à la fin de l'interaction par l'apparition d'une zone plus ou moins endommagée : zone affectée thermiquement ou cratère. Les phénomènes d'interaction entre un faisceau laser de puissance et une cible solide sont [24], [25].

#### III-4-2. Absorption de la lumière laser incidente par la surface qui contrôle la vaporisation de l'échantillon :

Un transfert d'énergie est créé entre les radiations incidentes et la matrice du matériau par l'intermédiaire des électrons. La température de la surface augmente rapidement et la chaleur est transmise par conduction au sein de la cible. L'énergie déposée est tellement supérieure à la chaleur latente de vaporisation que la surface irradiée ne peut évacuer la chaleur par conduction : sa température locale dépasse le point d'ébullition du matériau et conduit à un phénomène de vaporisation.

Dans ces conditions, on peut adopter avec une bonne approximation une solution de l'équation du flux de chaleur à une dimension :

$$\frac{\partial(H\rho)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{III-3})$$

Avec  $H=C_p T$

Où,  $H$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$  et  $C_p$  sont, respectivement, l'enthalpie massique, la densité, la conductivité thermique et la chaleur spécifique massique à pression constante du matériau et où  $T$  est la température

De plus, nous pouvons admettre que l'énergie de la source laser est connue en chaque instant et en chaque point de l'espace. Ce terme d'énergie supplémentaire peut, par exemple intervenir au travers de l'ajout d'un terme source  $S$  donné par la relation suivante :

$$S(x,t) = [1 - R(x,t)] \Phi(t) a \exp - ax \quad (\text{III-4})$$

## Chapitre III : Mécanismes accompagnant la formation du plasma

---

Où  $a$  et  $R$  sont, respectivement le coefficient d'absorption et de réflexivité et où  $\Phi(t)$  représente l'intensité de l'impulsion laser.

### III-4-3. Initiation du plasma :

Le matériau vaporisé absorbe l'énergie laser incidente formant une sorte de bouclier (couche limite absorbante) vis à vis de la surface. La matière éjecte des atomes de surface ainsi que quelques électrons par émission thermoïonique ou par effet photoélectrique.

Au même instant, dans la « vapeur d'atomes » éjectée, se trouvent des atomes de surface, des électrons libres présents naturellement (issus du rayonnement cosmique) et d'autres électrons libres venant de la matière chauffée. Si l'énergie du pulse laser dépasse le seuil de claquage (énergie minimale nécessaire pour initier le plasma) des électrons libres sont induits. La température de la vapeur croît et un plasma se forme. Le plasma est initié par absorption de l'énergie laser incidente à travers des processus d'ionisation multiphotonique et d'absorption Bremsstrahlung inverse électrons-ions. [21]

### III-4-4. Phase d'équilibre :

On peut supposer l'hypothèse que la vaporisation de la cible se fait à l'équilibre thermodynamique. Cela permet de relier la pression de la surface du liquide  $P_s$  à la température de vaporisation  $T_v$  à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron [26] :

$$T_v = \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{\ln(P_s / P_0)}{L_v} \right]^{-1} \quad (\text{III-5})$$

Où  $T_0$ ,  $P_0$  et  $L_v$  sont respectivement la température de la vaporisation à la pression atmosphérique, la pression atmosphérique et la chaleur latente de vaporisation.

### III-5. Paramètres influant sur la formation et l'analyse spectroscopique du plasma :

De nombreux travaux expérimentaux [27], [28], [39] ont été entrepris pour définir le seuil de claquage diélectrique d'un gaz. Ils abordent tous l'énergie limite au-delà de laquelle le mécanisme d'avalanche électronique transforme le milieu gazeux isolant en un milieu électriquement conducteur riche en électrons, c'est-à-dire en plasma. Ces expériences ont montré que Les caractéristiques du plasma induit par faisceau laser dépendent de plusieurs paramètres:

## Chapitre III : Mécanismes accompagnant la formation du plasma

---

- les propriétés physiques du matériau (masse volumique, chaleur spécifique, conductivité thermique, le coefficient d'absorption du rayonnement, la température et la chaleur latente de fusion et de vaporisation),
- les paramètres du faisceau laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, l'énergie, la densité de puissance)
- les caractéristiques du milieu ambiant (composition chimique de l'atmosphère réactive et sa pression).

### III-6. Rayonnement émis par un plasma induit par laser :

Un des processus les plus importants dans l'interaction laser-plasma pour la compréhension de la LIBS est l'émission des radiations du plasma, allant du visible jusqu'au rayons-X.

La composition d'un spectre émis par un plasma contient des raies ainsi que des continuums [30]. L'étude des raies caractéristiques émises par le plasma peut donner des informations sur la composition de la cible (i.e. les éléments qui la constituent).

Le rayonnement continu est émise par le plasma en raison des transitions libre-libre et libre-lié. Les transitions libre-libre (émission Bremsstrahlung) sont dues à l'interaction des électrons avec les ions positivement chargés de charge  $Z$  et de densité  $N_z$ . La densité de puissance spectrale pour une distribution électronique Maxwellienne à une température  $T_e$  est donnée par [31], [32]:

$$I_\nu = Z_{eff} \frac{N_e N_z}{T_e^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{h\nu}{T_e}\right)$$

$Z_{eff}$ ,  $N_e$ ,  $N_z$ ,  $T_e$  Sont la charge effective pour une émission Bremsstrahlung, la densité des électrons, la densité des ions et la température électronique respectivement.

Pour les plasmas induits par laser, les électrons très énergétiques (suprathermiques) ont un long libre parcours moyen, ils peuvent donc pénétrer dans la partie froide de la cible. Dans ce cas le spectre du Bremsstrahlung est modifié, car les électrons (de toute énergie) sont ralentis par leur interaction par la matière froide.

## Chapitre III : Mécanismes accompagnant la formation du plasma

---

Dans les transitions libre-lié (recombinaison radiative), un électron libre d'énergie cinétique  $E_e$  est capturé par un ion de charge  $Z$  dans un niveau lié  $n$  de l'ion de charge  $(Z - 1)$ , d'énergie d'ionisation  $X_n$ , il en résulte l'émission d'un photon d'énergie [33]:

$$h\nu = E_e + X_n$$

L'émissivité d'une raie spectrale (i.e. nombre de photons émis par unité de temps et de volume), est égale au produit de sa probabilité de transition radiative et de la densité des espèces émettrices du niveau excité. D'un autre côté le coefficient d'absorption d'une raie est obtenu par la probabilité de transition radiative en utilisant les relations d'Einstein. Pour l'interprétation de la raie d'émission, la population du niveau excité doit être connue.

L'expérimentation de la théorie, ont montré que des densités aussi larges que  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  et des températures de l'ordre de  $2 \text{eV}$  sont typiques des processus d'ablation par les lasers nanosecondes. Cependant après  $5 \text{ns}$ ,  $T_e$  et  $T_i$  (température électronique et ionique), deviennent presque égales par thermalisation en raison des collisions.

Ceci est une condition pour le plasma d'être en équilibre thermodynamique local, et c'est la raison pour laquelle les mesures de la LIBS sont fait quelques microsecondes après la formation du plasma i.e. quand le plasma de la LIBS est sous de telles conditions de recombinaison.

### III-6. Spectroscopie de plasma induit par laser

#### III-6-1. Préambule :

La spectroscopie de plasma induit par laser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, ou par acronyme, *LIBS*) est basée sur l'information émise lors de l'interaction laser-matière. Ce phénomène a été observé dans les années 60 peu de temps après l'invention du laser. Lorsqu'une quantité de matière (surface ou gaz) reçoit une densité d'énergie telle que l'on obtient par absorption de l'onde électromagnétique la rupture des atomes et des molécules avec formation d'ions et d'électrons ; ce que l'on appelle « *claquage* » ; au point focal de quelques centimètres à plusieurs dizaines de mètres, il y a alors formation d'un micro plasma de haute énergie. A la fin des années 1970 et au début des années 1980, les évolutions technologiques font apparaître des lasers robustes à pulses reproductibles, ainsi que des détecteurs sensibles et intensifiés pour la détection spectrométrique hautement sensible. La

## Chapitre III : Mécanismes accompagnant la formation du plasma

caractérisation des plasmas induits par laser prend dès lors un essor : l'exploitation des informations qualitatives et quantitatives issues de l'ellipsoïde de courte durée ( $10 \mu s$  environ) ouvre la voie à une technique analytique émergente.

La technique *LIBS* permet la génération d'un plasma induit par laser dans tous les milieux (gaz surface solide, surfaces liquides, etc.) ; Elle correspond au transfert d'énergie qui qualifie le processus de dissociation, d'excitation et d'ionisation et le volume d'échantillonnage. Son évolution spatiale et temporelle constitue la difficulté du processus de l'analyse par spectrométrie d'émission. La compréhension des interactions laser-matière exige la conception d'un outil analytique qui assemble plusieurs sous-systèmes (laser, optiques, spectromètre, détecteur, algorithme de traitement des données spectrales). L'intérêt de cette technique réside dans la rapidité de l'information délivrée (quelques microsecondes), dans sa sensibilité et dans l'aptitude du dispositif à n'exiger aucun prélèvement manuel. Dans ce contexte, la détection des risques chimiques, bactériologiques, industriels ou militaires, imposent de considérer des « échantillons » non prélevés sous leur forme physique initiale (*gaz, surface, liquide et aérosol*). Dès lors, les différents états physiques cités et en particulier ceux qui se présentent sous la forme particulaire : aérosols, spores bactériennes, clusters, nano poudres - ainsi que leurs mélanges - sont susceptibles d'être étudiés.

### III-6-2. Principe de la spectroscopie de plasma induit par laser :

Le principe de la *LIBS* est illustré sur la figure au-dessous. Il consiste à focaliser sur un échantillon une impulsion lumineuse délivrée par un laser. Cette impulsion a une durée typique de quelques nanosecondes pour une énergie de l'ordre de quelques dizaines de milli joules.

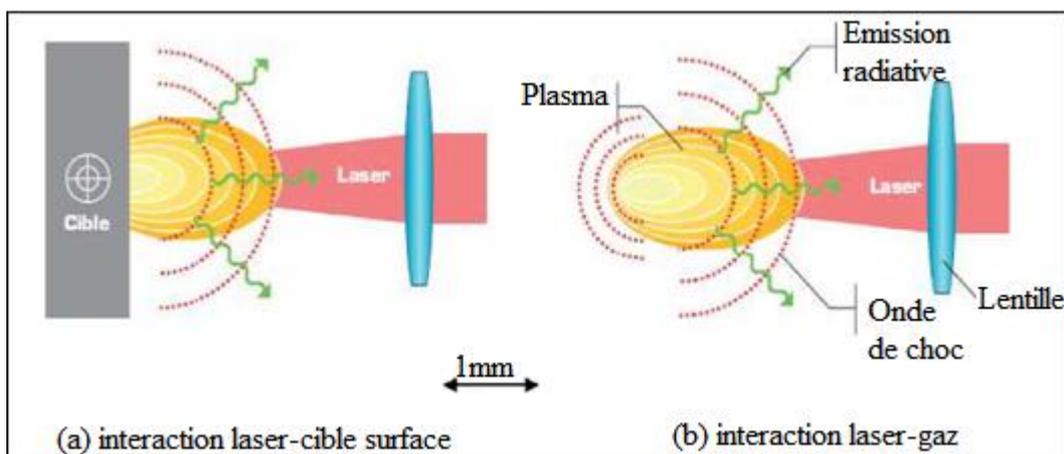


Figure III.1. L'interaction entre un faisceau laser pulsé et une cible (surfaces, gaz, liquide, aérosols).

## Chapitre III : Mécanismes accompagnant la formation du plasma

En la focalisant, la densité surfacique d'énergie à la surface de l'échantillon devient suffisante pour dépasser son seuil d'ablation. La matière est donc localement chauffée puis vaporisée par le laser, ce qui conduit à la formation d'un micro-plasma. L'expansion du plasma démarre alors que l'impulsion n'a pas encore disparu, ainsi la fin de l'impulsion permet de vaporiser les particules éjectées lors du processus d'ablation, mais aussi d'exciter optiquement les espèces atomiques et ioniques contenues dans le plasma. Celui-ci émet par conséquent un rayonnement que l'on analyse ensuite à l'aide d'un spectromètre dans le domaine UV/visible. Le spectre obtenu permet de déterminer la composition de l'échantillon.

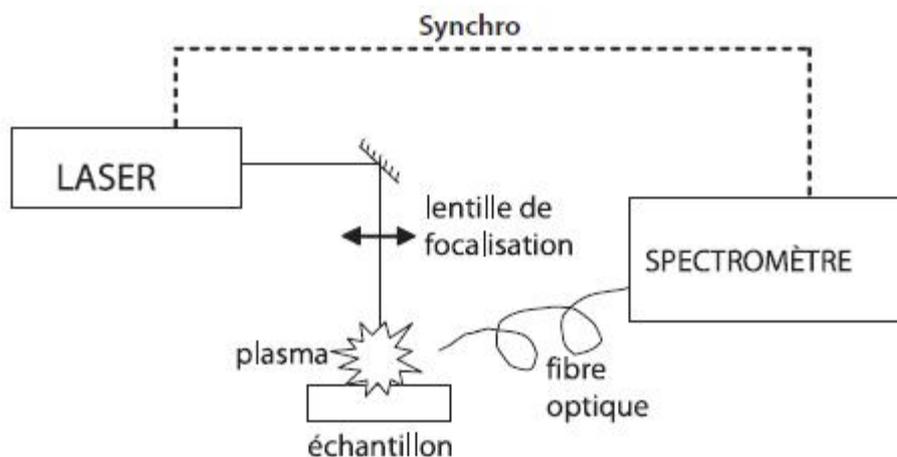


Figure III.2. Schéma expérimental de spectroscopie sur plasma induit par laser.

### III-6-3. Les avantages :

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)
- L'analyse sans contact (accès optique)
- Le travail à distance.
- La rapidité : un spectre s'obtient en quelques microsecondes
- La préparation de l'échantillon : elle est inutile, ou tout du moins minime.
- La compacité : il existe de nos jours des lasers et des spectromètres suffisamment petits pour qu'un système LIBS portable et autonome soit envisageable.
- La possibilité d'effectuer des mesures à distance jusqu'à plusieurs dizaines de mètres en jouant sur l'optique de focalisation du laser.

## Chapitre III : Mécanismes accompagnant la formation du plasma

---

- Le coût : il est relativement réduit, surtout compare a celui des instruments de mesure standard tels que les ICP-MS. [5]

Pour caractériser la *LIBS* en tant que technique de mesure, il faut ensuite évaluer sa justesse, sa reproductibilité et sa limite de détection.

### III-6-4. Les applications :

*Les applications de la LIBS sont multiples et touchent aussi bien les solides, les liquides, les gaz que les aérosols.*

- Développement durable : Tri de déchets (verre, polymères, DEEE, ...), Patrimoine
- Industries: Contrôle en ligne en temps réel, suivi de productions, rejets industriels (liquides, solide, gaz, aérosol)
- Sécurité: Explosifs, expertises, nanoparticules
- Agroalimentaire: Analyse de pollution dans des denrées alimentaires (métaux lourds...).
- Nucléaire: Analyse dans des zones confinées. [6]

### III-7-Types de laser utilisé en LIBS :

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,  $CO_2$ , les lasers à courte durée d'impulsion (picoseconde femtoseconde) ou plus récemment les lasers à fibre, le laser *Nd : YAG* reste encore grand

## Chapitre III : Mécanismes accompagnant la formation du plasma

---

favori. En effet, sa taille peut être facilement réduite ce qui est un grand avantage pour le développement d'analyseurs in situ.

- **Le laser Nd: YAG :** Les photons délivrés ont une longueur d'onde de  $1064\text{ nm}$ , soit une énergie  $h\nu \approx 1\text{ eV}$ . L'énergie d'ionisation de la plupart des gaz étant d'au moins  $10\text{ eV}$ , il faut donc que la particule absorbe simultanément 10 photons pour être ionisée. Les gaz que nous utilisons sont filtrés et asséchés en général. Il est donc peu probable que le processus de génération d'électrons par effet thermoionique soit prépondérant. Par contre il n'est pas improbable que le processus d'ionisation multiphotonique soit majoritairement responsable de la formation des électrons initiaux.



Figure .III: Tête laser Quantel Brilliant



Tête laser Quantel Big Sky

### III-7-1-Les avantages des lasers Nd : YAG :

- Disponibilité commerciale à un prix raisonnable.
- Maîtrisé technologiquement (reproductibilité élevée des pulses, miniaturisable).
- Bon rendement énergétique.
- Energie de pulse importante et taux de répétition de quelques centaines de Hz.

### III-7-2- Caractéristiques des lasers Nd : YAG ( $\lambda=1064 \text{ nm}$ ) :

	Brillant	CFR200
Longueur d'onde	1064 nm	1064 nm
Tête laser		
Dimension : L x l x H (cm)	47 x 8 x 14	32 x 9 x 8
Poids (kg)	5	3
Baie d'alimentation		
Dimension : L x l x H (cm)	59 x 29 x 57	37 x 36 x 19
Poids (kg)	43	12
Energie maximale	160 mJ	225 mJ
Fréquences de répétition	Tir à tir (surface) ou de 5 à 50 Hz (gaz ou aérosols)	Tir à tir (surface) ou de 1 ; 2 ; 5 ; 10 ou 15 Hz (gaz ou aérosols)
Dérive en énergie à 50Hz sur 8 heures de fonctionnement	$\pm 3 \%$	$\pm 4 \%$
Stabilité en énergie tir à tir	$\pm 3 \%$	$\pm 4 \%$
Pulse		
Durée	6 ns	8 ns
Diamètre en sortie de tête	5	5,27
Divergence	0,34 mrad	1,08 mrad

Tableau III.1 : Principales caractéristiques des lasers Brillant.

*Conclusion*  
*Générale*

## Conclusion générale

---

L'objectif de ce travail est de la compréhension et l'explication de différents processus complexe qui se produisent lors de l'interaction laser-matière, et aussi les phénomènes qui permettent la production et l'expansion du plasma depuis l'apparition des premiers électrons dans le milieu jusqu'à la stabilisation du plasma. Lorsque celui-ci attend l'état d'équilibre, il devient responsable de l'émission d'un spectre de rayonnement. L'analyse de se spectre permet de fournir l'information précieuses de plasma.

La description détaillée de ce phénomène a fait l'objet de la première partie de ce mémoire. Dans cette partie, nous avons tentez d'expliquer les principaux mécanismes conduisant la formation du plasma comme le transfert de chaleur dans la cible, la fusion et la vaporisation du matériau, l'excitation et l'ionisation des atomes de la vapeur, l'expansion du plasma et l'interaction du plasma avec le faisceau laser, le rayonnement émet par le plasma.

La méthode consistant à créer un plasma à partir du matériau à analyser et à en effectuer l'étude spectroscopique pour en connaître la composition élémentaire n'est pas récente. Mais l'ablation laser est venue apporter une solution nouvelle, performante, relativement facile à mettre en œuvre et applicable à tous les matériaux (solides, liquides, gazeux, isolants ou conducteurs) et donnant sans préparation préalable un résultat immédiat. Cette technique est connue sous le nom de *LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy)* ou *LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)*. L'étude spectroscopique ne peut être effectuée que lorsque le plasma s'est thermalisé, c'est à dire après plusieurs dizaines de nanosecondes. A la pression atmosphérique, le plasma de vapeur créé par l'impact laser sur une cible solide, va, dans un premier temps, repousser le gaz environnant par effet chasse neige, puis, dans un second temps, les deux fluides vont diffuser l'un dans l'autre, formant un plasma de mélange gazeux en recombinaison.

La spectroscopie sur plasma induit par laser offre de nombreux avantages pour diagnostiquer déférents types d'échantillons : métaux, semi-conducteurs, verres, terres, plantes. La technique *LIBS* est une technique portable, pratique, aussi est un outil permet de donner la composition du milieu et autoriser des analyses à distance.

## Référence :

- [1]: “Physique des plasmas ” Tome 1, dirigé par Abraham Bers- Jean Loup Delcrox Editions EDP Sciences.
- [2] : “Physique des plasmas froids” Bernard HELD, Editions Masson, 1994
- [3] “Thermal Plasmas” M.I. Boulos, P. Fauchais, Emil Pfender Springer, 30 avr. 1994
- [4] : “Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges hautes fréquences” Michel Moisan / Jacques Pelletier EDP sciences
- [5] : “Physique des plasmas : Cours et applications”, Jean Marcel Rax Collection: Sciences Sup, Dunod 2005
- [7] : «Utilisation industrielle actuelle et potentielle des plasmas : synthèses, traitement des poudres, traitements métallurgiques, traitements de surface», P. Fauchais Rev. Phys. Appl. (Paris) 15, 1281-1301 (1980)
- [8] : “Plasmas froids : cinétiques, transports et transferts”, Granier, Agnès, publication de l’université de saint Etienne France 2005
- [9]: Andrews, D. L. *Laser in Chemistry*; Springer-Verlag, 1997.
- [10]: Bekefi, G. *Principles of Laser Plasmas*; Wiley: New York, 1976
- [11]: Berge, L.; Skupin, S.; Mejean, G.; Kasparian, J. Yu, Frey, S. Salmon, E. Wolf,
- [12]: J.P. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 2005, 71, : Kasparian, J. Bourayou, R; Frey, S; Luderer, J. C.; Mejean, G; Rodriguez, M.;
- [13]: Salmon, E; Wille, H; Yu, J; Wolf, J. P; Woste, L. *Optical Science and Engineering* 2005, 97, 37-62.
- [14]: Russo, R. E. *Applied Spectroscopy* 1995, 49, 14A-28A.
- [15]: “Laser Pulse Phenomena and Applications, Hard cover, 474 pages, Publisher: InTech, Edited by F. J. Duarte 2010.
- [16] : “Application of laser pulse stretching scheme for efficiently delivering laser energy in photoacoustic imaging”, Wang T, Kumavor PD, Zhu Q., J Biomed Opt. 2012 Jun;17(6)
- [17]: “Pulse Shaping for Micro Cutting Applications of Metals with Fiber Lasers” K. F. Kleine, K. G. Watkins, Photonics West, LASE 2004 San Jose, CA, USA, January 2004 Proceedings of SPIE Vol. #5339:

- [18]: "Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses", Liu, X. ; Center for Ultrafast Optical ; Du, D. ; Mourou, G. Quantum Electronics, IEEE Journal of (Volume: 33 , Issue: 10 ) Oct 1997 .
- [19]: "Characterisation of laser-ablation plasmas", S. Amoruso et al, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 32 (1999) R131-R172.
- [20]: "Study by focused shadowgraphy of the effect of laser irradiance on laser-induced plasma formation and ablation rate in various gases", J. F. Y. Gravel, D. Boudreau, Spectrochimica Acta, Part B **64** (2009) 56-66.
- [21]: " Dynamique d'expansion de la plume du plasma formée lors d'un impact laser Nd : YAG nanoseconde sur une surface métallique en milieu atmosphérique : caractérisation expérimentale et simulation numérique".
- Mihaela CIRISAN, Thèse de doctorat université de Bourgogne (2010)
- [22]: " Analyse chimique par ablation laser et caractérisation du plasma induit par laser" Jean-François GRAVEL Thèse de doctorat université Laval QUÉBEC (2009)
- [23]: "Spherical expansion of the vapour plume into ambient gas: an analytical model", N. Arnold, J. Gruber, J. Heitz, Applied Physics A **69**, (1999) S87-S93
- [24]: "Laser-induced vaporization of a metal surface", M. Aden, E. Beyer, G. Herziger and H. Kunze, Journal of Physics D: Applied Physics **25** (1), (1992) 57-65.
- [25]: "Laser-solid interaction and dynamics of laser-ablated materials", K. R. Chen, J. N. , Applied Surface Science **96-98**, (1996) 45-49.
- [26]: " Analyse chimique par ablation laser et caractérisation du plasma induit par laser" Jean-François GRAVEL Thèse de doctorat université Laval QUÉBEC (2009)
- [27]: "Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminium laser-induced plasma", O. Barthélemy, et al Spectrochimica Acta Part B **60** (2005) 905-914.
- [28]: "Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences", S. Laville, et al, Physics of Plasmas **11** (5), (2004) 2182-2190.
- [29]: "Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples", B. Salle, D. A. Cremers, S. Maurice, R. C. Wiens, Spectrochimica Acta Part B **60**, (2005) 479-490.
- [30]: "Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma", C. Aragon, F. Penalba, J. A. Aguilera, Spectrochimica Acta Part B **60** (2005) 879-887.
- [31]: "Principles of Plasma Spectroscopy", H. R. Griem, (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).

[32]: "Plasma Spectroscopy", H. R. Griem, (McGraw-Hill, New York, 1964).

[33]: "Modeling of radiation transfer and emission spectra in laser-induced plasma of Al vapour", V. I. Mazhukin, et al, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **73**, (2002) 451-460

## « Etude d'un plasma produit par ablation laser »

### **Résumé :**

L'ablation laser est une technique d'enlèvement de matière de la surface d'un solide ou d'un liquide par l'irradiation laser, largement utilisée aujourd'hui. Elle s'est développée depuis l'époque de l'invention des lasers (1960). Très rapidement, le processus d'ablation laser est devenu le sujet d'intérêt de beaucoup de scientifiques. Même si la réalisation d'ablation laser est assez simple, ce phénomène est très complexe ce qui confirme le fait que 50 ans après sa découverte il n'est pas encore tout à fait compris. Néanmoins, la technologie laser a beaucoup avancé entre temps et l'ablation laser a trouvé beaucoup d'applications dans l'industrie, l'analyse chimique, mais aussi dans la médecine et l'exploration de l'univers. Pour une meilleure maîtrise et un développement plus approfondi des technologies laser basées sur l'effet d'ablation, il est nécessaire de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de l'interaction laser-matière.

L'ablation laser implique des processus physiques complexes et simultanés, comme le transfert de chaleur dans la cible, la fusion et la vaporisation du matériau, l'excitation et l'ionisation des atomes de la vapeur, l'expansion du plasma, l'interaction du plasma avec le faisceau laser, le rayonnement du plasma. Les caractéristiques du plasma induit par faisceau laser dépendent de plusieurs paramètres : les propriétés physiques du matériau (masse volumique, chaleur spécifique, conductivité thermique, le coefficient d'absorption du rayonnement, la température et la chaleur latente de fusion et de vaporisation), les paramètres du faisceau laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, l'énergie, la densité de puissance) et les caractéristiques du milieu ambiant (composition chimique de l'atmosphère réactive et sa pression).

**Mots clés :** Plasma, Ablation laser, LIBS, interaction laser-matière, rayonnement.

---

### ***“Study of a plasma produced by laser ablation”***

#### ***Abstract:***

Laser ablation is a technique of removal of material from the surface of a solid or liquid by the laser irradiation is widely used today. It has grown since the time of the invention of lasers (1960). Very quickly, the process of laser ablation has become the subject of interest of many scientists. While performing laser ablation is quite simple Laser ablation is a technique of removal of material from the surface of a solid or liquid by the laser irradiation is widely used today. It has grown since the time of the, this phenomenon is very complex, which confirms the fact those 50 years after its discovery is not yet fully understood. However, laser technology has advanced a lot in the meantime and laser ablation has found many applications in industry, chemical analysis, but also in medicine and exploration of the universe. For better control and further development based on the effect of laser ablation technology, it is necessary to understand the phenomena at the origin of the laser-matter interaction.

Laser ablation involves complex and simultaneous physical processes such as heat transfer in the target, the melting and vaporization of the material, the excitation and ionization of atoms in the vapor, the expansion of the plasma, the interaction of the plasma with the laser beam, the plasma radiation. Specifications for laser-induced plasma beam depend on several parameters: the physical properties of the material (density, specific heat, thermal conductivity, coefficient of absorption of the radiation, the temperature and the latent heat of fusion and vaporization), the parameters of the laser beam (wavelength, pulse duration, energy, power density) and the characteristics of the environment (chemical composition of the reactive atmosphere and pressure).

**Keywords:** Plasma, laser ablation, LIBS, laser-matter interaction, radiation.