

Université de Montréal

CARACTÉRISATION D'UN PLASMA D'ALUMINIUM CRÉÉ PAR
INTERACTION LASER-MATIÈRE À BAS FLUX SOUS
ENVIRONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

Olivier Barthélemy

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique

Septembre, 2004

© Olivier Barthélemy, 2004



QC

3

U54

2005

v. 002

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

Caractérisation d'un plasma d'aluminium créé par interaction laser-matière à bas flux
sous environnement atmosphérique

présentée par :

Olivier Barthélemy

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

M. Gilles Fontaine	Président du jury
Mme Joëlle Margot	Directrice de recherche
M. Mohamed Chaker	Codirecteur
M. Michel Moisan	Membre du jury
M. Serge Vacquié	Examineur externe
M. Joseph Hubert	Représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le : 12 novembre 2004

RÉSUMÉ

Les plasmas créés par interaction laser-matière à bas flux (de quelques à plusieurs dizaines de J/cm^2) sont à la base d'applications originales telles que l'analyse multi-élémentaire (Laser-Induced Plasma Spectroscopy) et le dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition). Grâce aux extraordinaires progrès des performances des lasers observés depuis les années quatre-vingts, ces techniques présentent un très fort potentiel et sont l'objet d'un intérêt croissant si l'on en juge par le nombre toujours plus grand d'études qui leur sont consacrées. Pourtant, ce régime d'interaction et le plasma qui en résulte sont encore mal connus. La présente thèse s'inscrit dans un plus vaste projet de recherche consacré à un plasma d'aluminium produit par ablation laser à basse fluence sous environnement atmosphérique. Notre contribution, de nature fondamentale, se situe essentiellement au niveau de la caractérisation expérimentale du plasma.

En premier lieu, nous avons étudié l'influence des paramètres du laser sur les caractéristiques du plasma. L'interaction laser-plasma est plus efficace lorsque la longueur d'onde ou la durée de l'impulsion laser augmentent, ce qui se traduit par une élévation de la température du plasma. Par contre, la valeur de la densité électronique n'est quasiment pas affectée.

En second lieu, nous nous sommes intéressés à l'état d'équilibre du plasma. Ainsi, nous avons montré que les niveaux d'excitation neutres sont proches de l'état d'équilibre thermodynamique local comme l'hypothèse en est souvent faite dans la littérature scientifique. Ceci nous a permis de valider la détermination de la température du plasma par la méthode du diagramme de Boltzmann pour des niveaux neutres, telle qu'effectuée dans de nombreuses publications. Cependant, les états d'excitation ioniques s'écartent notablement de l'équilibre, et ceci d'autant plus que leur énergie est élevée.

Enfin, nous avons examiné la structure spatiale du plasma afin de déterminer les caractéristiques de sa détente. Nous avons observé que la géométrie du plasma est hémisphérique et que sa taille augmente avec la longueur d'onde et la durée de l'impulsion laser. De plus, l'expansion se caractérise par une première phase supersonique très violente, durant au plus une microseconde, pendant laquelle la densité électronique est uniforme dans le plasma. Elle est suivie d'une phase de détente subsonique marquant le début de l'interaction avec l'atmosphère ambiante. La forte non-stationnarité du plasma lors des instants inférieurs à quelques microsecondes explique l'écart à l'équilibre des niveaux ioniques.

Mots clés : interaction laser-matière à bas flux, plasma d'ablation sous environnement atmosphérique, spectroscopie d'émission avec résolution spatio-temporelle, équilibre thermodynamique local, diagramme de Boltzmann, Laser-Induced Plasma Spectroscopy, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.

SUMMARY

Plasmas produced by laser-matter interaction at low fluence (from a few to several tens of J/cm^2) are of interest for powerful applications such as multi-elemental analysis (Laser-Induced Plasma Spectroscopy) and thin film deposition using laser ablation (Pulsed Laser Deposition). Owing to the extraordinary improvement of lasers observed since the eighties, the use of these techniques is exponentially growing as testified by the larger and larger number of articles published in the scientific literature. Despite this strong interest, the knowledge related to this low fluence interaction regime remains very limited. The present thesis is part of a wide research project dealing with the characterization and modeling of Al plasmas produced by laser ablation at low fluence under atmospheric environment. Our contribution is of fundamental nature and it focuses on the experimental plasma characterization.

First, we have studied the influence of the laser parameters on the spatially-averaged plasma characteristics. Laser-plasma interaction is found to be the most efficient as wavelength and pulse duration increase. This results in an enhancement of the plasma temperature, while electron density is not significantly modified.

Second, we have investigated the equilibrium state of the plasma. It was shown that neutral excited levels are very close to local thermodynamic equilibrium, as often assumed in scientific literature. This enabled us to validate the determination of the plasma temperature by means of the Boltzmann diagram method applied to neutral levels. However, a departure from equilibrium was observed for the ion states, especially for those of higher energy.

Finally we have examined the spatial structure of the plasma in order to determine its expansion characteristics. We observed that plasma geometry is hemispherical and that

the plasma size increases with laser wavelength and pulse duration. In addition, expansion is initially characterized by a very steep supersonic expansion taking place over less than 1 μs during which the electron density is spatially uniform. The departure of the plasma from the steady state before the first microsecond is consistent with the fact that the ions are not in equilibrium. The fast initial expansion regime is followed by a subsonic one marking the beginning of interaction with the atmospheric environment.

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

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	iii
Summary	v
Table des matières	vii
Liste des figures	xi
Liste des notations et symboles	xvi
Remerciements	xx
<u>Introduction</u>	1
<u>Références</u>	7
<u>Chapitre I</u>	
Description qualitative des plasmas d’ablation laser – Hypothèses et diagnostics	8
<u>I-I. Note sur l’irradiance et la fluence</u>	9
<u>I-II. Vaporisation de la cible</u>	10
<u>I-III. Interaction laser-plasma</u>	13
<u>I-IV. Expansion et extinction du plasma</u>	17
<u>I-V. Évolution temporelle des propriétés du plasma</u>	18

<u>I-VI. Hypothèse de l'équilibre thermodynamique local</u>	24
I-VI-1. L'équilibre thermodynamique.....	24
a) <i>Loi de Maxwell</i>	25
b) <i>Loi de Boltzmann</i>	26
c) <i>Loi de Saha</i>	26
d) <i>Loi de Planck</i>	28
I-VI-2. Définition de l'équilibre thermodynamique local	29
I-VI-3. Plasma d'ablation et équilibre thermodynamique local	30
<u>I-VII. Diagnostics employés pour l'étude de la plume d'ablation</u>	32
I-VII-1. Diagramme de Boltzmann	32
I-VII-2. Élargissement de raie par effet Stark	36
<u>I-VIII. Références</u>	42

Chapitre II

Observation de la plume d'ablation avec intégration spatiale – Effet des paramètres du tir laser sur les propriétés du plasma..... 46

<u>II-I. Dispositif et protocole expérimentaux</u>	47
II-I-1. Montage expérimental	47
II-I-2. Méthode d'acquisition et d'analyse des spectres d'émission	49
<u>II-II. Observations expérimentales</u>	51
II-II-1. Influence de la longueur d'onde du faisceau laser (impulsion longue).....	51
II-II-2. Influence de la durée de l'impulsion laser (faisceau IR).....	53
<u>II-III. Discussion</u>	56
<u>II-IV. Bilan de l'intégration</u>	59
<u>II-V. Références</u>	60

Chapitre III

Étude critique de la condition d'équilibre thermodynamique local..... 61

<u>III-I. Note sur la procédure expérimentale</u>	62
---	----

<u>III-II. Mesures de la densité électronique</u>	63
<u>III-III. Le diagramme de Boltzmann comme test de l'ETL</u>	64
III-III-1. Diagrammes de Boltzmann des états neutres	65
III-III-2. Diagrammes de Boltzmann des états ionisés.....	69
<u>III-IV. La température d'ionisation</u>	72
<u>III-V. Calcul des intensités spectrales à l'équilibre thermodynamique</u>	75
<u>III-VI. Interprétation : non-stationnarité du plasma</u>	80
<u>III-VII. Bilan sur l'ETL</u>	81
<u>III-VIII. Références</u>	83
<u>Chapitre IV</u>	
Résolution spatio-temporelle du plasma d'ablation –	
Caractérisation de l'expansion	85
<u>IV-I. Photographie rapide de la plume d'ablation</u>	86
<u>IV-II. Réalisation expérimentale de la résolution spatio-temporelle</u>	89
<u>IV-III. Résolution spatiale 1D</u>	91
IV-III-1. Cas d'une impulsion IR.....	91
IV-III-2. Effet de la longueur d'onde du faisceau laser	96
IV-III-3. Effet de la durée de l'impulsion laser.....	100
<u>IV-IV. Résolution spatiale 2D</u>	104
<u>IV-V. Bilan de la résolution spatiale</u>	108
<u>IV-VI. Références</u>	110
<u>Conclusion</u>	112
<u>Références</u>	117

Annexe I**Données spectroscopiques des transitions atomiques utilisées 120**

AI-I. Raies du fer neutre (Fe I) 120

AI-II. Raies du fer ionisé une fois (Fe II) 122

AI-III. Raies de l'aluminium ionique (Al II) et du magnésium (Mg) 123

AI-IV. Références 123

Annexe II**Paramètres temporels des acquisitions 124**

AII-I. Mesures intégrées spatialement (chapitres II et III) 124

AII-II. Mesures résolues spatialement (chapitre IV) 125

LISTE DES FIGURES

- I-1** : Illustration de l'effet d'écran et représentation des différentes zones de l'interaction laser-matière : zone non perturbée (I), zone sous le choc (II), zone de conduction (III), couronne (IV)..... 15
- I-2** : Évolution temporelle schématique de l'émission spectrale d'un plasma d'ablation (courbe bleue) créé par une impulsion laser longue (courbe rouge marquée IL) ; inspiré par Lee *et al.* 19
- I-3** : Évolution temporelle de la raie Al II 281.62 nm d'un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm, $F = 10 \text{ J/cm}^2$) de 0 à 900 ns..... 20
- I-4** : Profil temporel de la température d'un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm) pour une fluence de 10 J/cm^2 21
- I-5** : Profil temporel de la densité électronique d'un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm) pour une fluence de 10 J/cm^2 22
- I-6** : Auto-absorption des raies Al I 394.40 et 396.15 nm dans un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm, $F = 10 \text{ J/cm}^2$)..... 23
- I-7** : Spectre du fer neutre utilisé au cours de notre étude pour tracer un diagramme de Boltzmann ; d'après les travaux de Sabsabi et Cielo. 34
- I-8** : Exemple d'un diagramme de Boltzmann pour un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm) avec une fluence de 10 J/cm^2 . Le diagramme est tracé à partir des sept raies du fer présentées sur la figure I-7..... 35
- I-9** : Élargissement et décalage par effet Stark de la raie Al II 281.62 nm, présentée à quatre instants différents (50, 100, 200 et 400 ns), pour un

	plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm) pour une fluence de 10 J/cm ²	38
<u>II-1</u>	: Schéma d'un montage expérimental caractéristique permettant la création et l'observation de plasmas d'ablation dans l'air ambiant. Dans cette configuration, les mesures effectuées sur la plume donnent des valeurs intégrées spatialement sur son volume.	47
<u>II-2</u>	: Profils temporels de la densité électronique obtenus pour le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns et $F = 10$ J/cm ²) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲).	52
<u>II-3</u>	: Profils temporels de la température d'excitation obtenus pour le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns et $F = 10$ J/cm ²) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲).	53
<u>II-4</u>	: Profils temporels de la densité électronique obtenus pour le laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm et $F = 20$ J/cm ²) à des durées d'impulsion de 500 fs (■), 5 ps (▲) et 270 ps (○) ; d'après Le Drogoff <i>et al.</i>	54
<u>II-5</u>	: Profils temporels de la température d'excitation obtenus pour le laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm et $F = 20$ J/cm ²) à des durées d'impulsion de 100 fs (▼), 500 fs (■), 5 ps (▲) et 270 ps (○) ; d'après Le Drogoff <i>et al.</i>	55
<u>II-6</u>	: Évolution de la température d'excitation en fonction de la fluence du laser dans le cas d'impulsions ultra-courtes ($\lambda_L = 800$ nm et $\tau = 100$ fs) observée à 1 μ s (■), 5 μ s (○) et 10 μ s (▲) ; d'après Le Drogoff.	58
<u>III-1</u>	: Profils temporels de la densité électronique obtenus pour les impulsions longues UV (■) et les impulsions ultra-courtes IR (○).	63
<u>III-2</u>	: Exemples de diagrammes de Boltzmann obtenus pour le plasma créé par le laser à excimères XeCl à 400 ns (en noir), 3 μ s (en rouge) et 30 μ s (en bleu). La flèche marquée E_i indique le potentiel d'ionisation du fer neutre ; les flèches marquées R indiquent les groupes de points utilisés dans les diagrammes restreints.	66

- III-3 : Exemples de diagrammes de Boltzmann obtenus pour le plasma créé par le laser Ti:Saphir à 600 ns (en noir), 4 μ s (en rouge) et 40 μ s (en bleu). La flèche marquée E_I indique le potentiel d'ionisation du fer neutre ; les flèches marquées R indiquent les groupes de points utilisés dans les diagrammes restreints. 67
- III-4 : Profils temporels de la températures d'excitation obtenus pour les impulsions longues UV (■) et les impulsions ultra-courtes IR (○). 69
- III-5 : Exemple d'un diagramme de Boltzmann obtenu à partir de l'observation de raies ioniques du fer dans le cas du laser à excimères XeCl à 700 ns. Si l'on suppose ce diagramme linéaire, la température d'excitation obtenue est de 19 500 K. 70
- III-6 : Comparaison de l'évolution temporelle de la température d'excitation déterminée pour les niveaux neutres T_{ex} (○) et de la température d'excitation déterminée pour les niveaux ioniques $T_{ex,II}$ (■) si l'on suppose linéaires les diagrammes de Boltzmann du Fe II. 71
- III-7 : Comparaison des profils temporels des températures d'ionisation T_{ion} (■) et d'excitation T_{ex} (○) pour le plasma créé par le laser à excimères XeCl. 73
- III-8 : Comparaison entre les valeurs expérimentale (■) et calculée (—) de l'intensité de la raie Mg I 285.21 nm dans le cas du laser Ti:Saphir. Les lignes en pointillé représentent les erreurs découlant des incertitudes expérimentales sur la densité électronique et la température d'excitation. La normalisation est faite sur le point à 5 μ s. 76
- III-9 : Comparaison entre les valeurs expérimentale (●) et calculée (—) de l'intensité de la raie Mg II 279.55 nm dans le cas du laser Ti:Saphir. Les lignes en pointillé représentent les erreurs découlant des incertitudes expérimentales sur la densité électronique et la température d'excitation. Le facteur de normalisation est le même que celui employé pour la figure III-8. 77
- III-10 : Comparaison entre les valeurs expérimentale (▲) et calculée (—) de l'intensité de la raie Al II 281.62 nm dans le cas du laser Ti:Saphir. Les lignes en pointillé représentent les erreurs découlant des incertitudes

	expérimentales sur la densité électronique et la température d'excitation. Le facteur de normalisation est le même que celui employé pour la figure III-8.....	78
<u>IV-1</u>	: Schéma du montage expérimental mis en place pour effectuer la photographie rapide de la plume d'ablation.....	87
<u>IV-2</u>	: Photographie du plasma d'ablation en vue latérale : (a) expansion de la plume à différents retards en l'absence de résolution spectrale ; (b) émission des ions Al II (280 ± 5 nm) ; (c) émission des atomes neutres Al I (396.1 ± 1.5 nm).....	88
<u>IV-3</u>	: Schéma du dispositif expérimental permettant d'observer le plasma d'ablation avec résolution spatio-temporelle.....	89
<u>IV-4</u>	: Profils axiaux de la densité électronique obtenus avec le laser Nd:YAG à sa fréquence fondamentale ($\tau = 6$ ns et $\lambda_L = 1064$ nm).	92
<u>IV-5</u>	: Profils axiaux de la température d'excitation obtenus avec le laser Nd:YAG à sa fréquence fondamentale ($\tau = 6$ ns et $\lambda_L = 1064$ nm).....	93
<u>IV-6</u>	: Profils axiaux de l'intensité de trois raies du plasma, Al II 281.62 nm (■), Mg I 285.21 nm (●) et Mg II 280.27 nm (△), obtenus avec le laser Nd:YAG à sa fréquence fondamentale ($\tau = 6$ ns et $\lambda_L = 1064$ nm) pour le temps d'observation $t = 2$ μ s.....	95
<u>IV-7</u>	: Profils axiaux de la température d'excitation obtenus avec le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲). Les courbes sont présentées pour les temps d'observation 2 et 10 μ s.....	96
<u>IV-8</u>	: Profils axiaux de la densité électronique obtenus avec le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲). Les courbes sont présentées pour les temps d'observation 50 ns, 300 ns et 1 μ s.....	97
<u>IV-9</u>	: Évolution temporelle de la dimension axiale (axe z) de la plume d'ablation. Les courbes sont obtenues à partir des profils de la figure IV-8 pour le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) employé à sa fréquence nominale	

(1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲). Les courbes en pointillé représentent la loi de Sedov ajustée à l'expansion du plasma pour les tirs IR ($z = 2.3 \times t^{2/5}$) et visibles ($z = 1.4 \times t^{2/5}$).....	98
<u>IV-10</u> : Évolution temporelle de la vitesse d'expansion du plasma dans le cas du laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) utilisé aux longueurs d'onde 1064 (—), 532 (—) et 266 nm (—).....	100
<u>IV-11</u> : Profils axiaux de la température d'excitation obtenus à 2 et 10 μ s avec le laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm) pour des durées d'impulsion de 80 fs, (■), 3 ps (▲) et 270 ps (○).....	101
<u>IV-12</u> : Profils axiaux de la densité électronique obtenus à 100, 300 et 800 ns avec le laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm) pour des durées d'impulsion de 80 fs, (■), 3 ps (▲) et 270 ps (○).....	102
<u>IV-13</u> : Évolution temporelle de la dimension axiale (axe z) de la plume d'ablation mesurée dans le cas du laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm) pour des durées d'impulsion de 3 (▲) et 270 ps (○) et dans le cas du laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■).....	103
<u>IV-14</u> : Évolution temporelle de la vitesse d'expansion du plasma pour des durées d'impulsion de 3 et 270 ps (laser Ti:Saphir, $\lambda_L = 800$ nm) ainsi que pour une durée de 6 ns (laser Nd:YAG, $\lambda_L = 1064$ nm).	104
<u>IV-15</u> : Spectre de l'aluminium autour de 282 nm tel que formé sur la caméra CCD ; la base de l'image représente la dispersion spectrale alors que la hauteur représente l'évolution spatiale le long de l'axe y.....	105
<u>IV-16</u> : Exemple de profils latéraux de densité électronique (○, $t = 500$ ns) et de température d'excitation (■, $t = 3$ μ s) obtenus grâce à la résolution 2D ; ici la position axiale est $z = 1.05$ mm et le laser employé est le Nd:YAG à sa fréquence nominale (6 ns, 1064 nm).....	107
<u>IV-17</u> : Comparaison des dimensions axiales et latérales de la plume d'ablation pour l'impulsion $\tau = 3$ ps du laser Ti:Saphir à $t = 200$ ns.....	108

LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES

Acronymes

1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
BI	Bremßstrahlung Inverse (effet)
CCD	Charge-Coupled Device (Dispositif à couplage de charge)
DC	Disque Compact
DVD	Digital Versatile Disc (Disque numérique polyvalent)
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
FDEE	Fonction de Distribution en Énergie des Électrons
FWHM	Full Width at Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)
ICP	Inductively Coupled Plasma (Plasma à couplage inductif)
IMI-CNRC	Institut des Matériaux Industriels du Centre National de Recherches Canada
INRS-ÉMT	Institut National de la Recherche Scientifique-Énergie, Matériaux et Télécommunications
IR	Infrarouge
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Spectroscopie de claquage induit par laser)
LIPS	Laser-Induced Plasma Spectroscopy (Spectroscopie de plasma induit par laser)
PCI	Peripheral Component Interconnect (Interconnexion de composants périphériques)
PLD	Pulsed Laser Deposition (Dépôt par ablation laser)
UV	Ultraviolet

Symboles latins

A	Paramètre d'élargissement de raie dû aux ions (effet Stark)
A_{mn}	Probabilité de transition du niveau m vers le niveau n
B_λ	Densité spectrale de puissance électromagnétique par unité d'angle solide
c	Vitesse de la lumière dans le vide
D	Paramètre de décalage de raie dû aux électrons (effet Stark)
e	Charge élémentaire
$E_{a,p}$	Énergie d'excitation du niveau p de l'atome neutre de l'espèce considérée
E_c	Énergie cinétique
E_I	Potentiel d'ionisation de l'atome neutre de l'espèce considérée
E_m	Énergie du niveau d'excitation m
E_n	Énergie du niveau d'excitation n
F	Fluence
f_s	Fonction de distribution maxwellienne des particules de l'espèce s
$g_{a,p}$	Poids statistique du niveau p de l'atome neutre de l'espèce considérée
g_j	Poids statistique du niveau j
g_m	Poids statistique du niveau m
g_n	Poids statistique du niveau n
h	Constante de Planck
I	Irradiance
I_{mn}	Intensité de la raie correspondant à la transition du niveau m vers le niveau n
K	Constante
k_B	Constante de Boltzmann
k_{ion}	Taux d'ionisation
M	Masse atomique
m_e	Masse de l'électron
m_s	Masse d'une particule de l'espèce s
n	Densité d'atomes (neutres ou ionisés) de l'espèce considérée
n_a	Densité de d'atomes neutres de l'espèce considérée

$n_{a,p}$	Densité de d'atomes neutres de l'espèce considérée excités sur le niveau p
n_c	Densité électronique critique
N_D	Nombre d'électrons compris dans la sphère de Debye
n_e	Densité électronique
n_i	Densité de d'atomes ionisés de l'espèce considérée
n_L	Densité de particules lourdes (atomes neutres et ionisés) du plasma
n_m	Densité d'atomes de l'espèce considérée excités sur le niveau m
n_n	Densité d'atomes de l'espèce considérée excités sur le niveau n
n_s	Densité de particules de l'espèce s
t	Temps
T	Température du milieu à l'équilibre thermodynamique
T_e	Température électronique
T_{ex}	Température d'excitation
T_{ion}	Température d'ionisation
U	Fonction de partition de l'espèce atomique considérée (neutres ou ions)
U_a	Fonction de partition de l'atome neutre considéré
U_i	Fonction de partition de l'atome ionisé considéré
v	Vitesse des particules
w	Paramètre d'élargissement de raie dû aux électrons (effet Stark)

Symboles grecs

Δ_D	Largeur à mi-hauteur du profil Doppler
$\Delta_{\text{décalage}}$	Déplacement de la longueur d'onde nominale d'une raie causé par l'effet Stark
ΔE	Abaissement du potentiel d'ionisation de l'atome neutre considéré
$\Delta\lambda_{1/2}$	Largeur à mi-hauteur du profil Stark
ε	Constante diélectrique du plasma
ε_0	Permittivité diélectrique du vide
λ	Longueur d'onde

λ_L	Longueur d'onde du faisceau laser
λ_{mn}	Longueur d'onde de la raie correspondant à la transition du niveau m vers le niveau n
ν_{mn}	Fréquence de la raie correspondant à la transition du niveau m vers le niveau n
τ	Durée de l'impulsion laser
τ_{exp}	Temps caractéristique d'expansion du plasma
τ_{ion}	Temps caractéristique d'ionisation
ω	Pulsation du faisceau laser
ω_{pe}	Pulsation électronique du plasma

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, la Professeure Joëlle Margot, pour son implication dans mes travaux, son soutien constant et la confiance sans limites qu'elle m'a témoignée. Elle a su guider mes recherches par ses conseils avisés et ses idées originales tout en me laissant une très grande liberté d'action. Ce fût pour moi l'encadrement idéal. C'est avec plaisir que j'ai travaillé avec elle pendant ces cinq longues années et j'ai eu la chance de pouvoir apprécier ses qualités scientifiques et humaines à leur juste valeur.

Mes sincères remerciements vont également à mon codirecteur de thèse, le Professeur Hamid Chaker, pour son enthousiasme et la motivation qu'il a su me transmettre. J'ai trouvé une aide inestimable dans son esprit de synthèse et ses capacités de décision. Je lui suis profondément reconnaissant pour son appui et le temps précieux qu'il m'a accordé.

Je tiens à faire part de mon estime et de mon respect au Professeur Michel Moisan, responsable du Groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal. Ce fut un honneur de travailler dans son laboratoire et de le côtoyer tout au long de ma thèse. Je le remercie vivement pour avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

J'exprime ma plus grande gratitude à M. Serge Vacquié, Directeur de recherches au CNRS. C'est grâce à lui que j'ai pu effectuer mon doctorat à Montréal et je lui serai toujours redevable pour cette extraordinaire expérience. Je tiens également à le remercier pour les enseignements qu'il m'a dispensés au cours de mon année de DEA à Toulouse, notamment en spectroscopie d'émission, et qui se sont révélés d'une très grande utilité pour mes travaux. Je suis particulièrement touché qu'il ait bien voulu être examinateur externe de ma thèse.

Je voudrais remercier le Professeur Gilles Fontaine pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. En tant que voisin de bureau, je lui présente mes excuses pour l'avoir dérangé certaines soirées, avec les autres étudiants du groupe des plasmas, par des joutes électroniques un peu trop bruyantes. J'espère que ce mémoire l'aura convaincu que j'ai également pris un peu de temps pour être sérieux.

J'adresse ma sympathie aux membres du « projet LIPS » pour leur collaboration fructueuse. Merci au Docteur Mohamad Sabsabi pour son aide précieuse et le rôle important qu'il a joué dans mes recherches ; au Professeur François Vidal pour son temps, son travail hautement apprécié sur la rédaction des articles et de ce mémoire, ainsi que pour les nombreux entretiens enrichissants que j'ai eus avec lui ; au Professeur Tudor W. Johnston pour sa contribution à l'ensemble de cette étude et son assistance dans la langue anglaise. Je remercie également mes compagnons de labeur et de misère, les *Docteurs* Boris Le Drogoff et Stéphane Laville, pour leurs coups de mains salvateurs et leur camaraderie. J'ai réellement apprécié interagir avec cette équipe et j'ai énormément appris au contact de ces personnes.

Je voudrais faire part de toute mon admiration pour les prouesses et le soutien techniques des gens sans qui mes travaux n'auraient pu aboutir. Merci à Robert Lemay, Jean-Sébastien Mayer et Laurent Goyet de l'atelier mécanique de l'Université de Montréal pour m'avoir « patenté » tous les « cossins » et les « bébelles » qui ont rendu mes manips un peu moins « broche à foin », ou qui ont tout simplement permis de réaliser une expérience. À l'INRS-ÉMT, je remercie Étienne Charette pour sa patience et son aide optique, électronique et mécanique ; merci également à François Poitras pour son assistance irremplaçable sur la laser Ti:Saphir femtoseconde. Enfin, à l'IMI, merci à André Hamel pour son aide quotidienne sur mon montage pendant deux mois de l'hiver 2002 et à René Héon pour son extrême compétence en spectroscopie et pour m'avoir révélé les subtilités de mon matériel.

J'aimerais saisir cette occasion pour signifier ma reconnaissance au personnel du Centre de physique des Plasmas et de leurs Applications de Toulouse pour leur accueil

et la qualité des enseignements que j'ai reçus au sein du DEA Physique et ingénierie des plasmas de décharge. Plus particulièrement, je ne saurais trop remercier M. Alain Gomes, Maître de conférence à l'Université Paul Sabatier, pour son extrême gentillesse ainsi que pour la minutie en laboratoire et la formation expérimentale qu'il m'a transmises. Ce savoir-faire s'est révélé un atout inestimable tout au long de mes recherches.

Je voudrais également adresser une série de remerciements un peu plus intimes aux personnes qui m'ont supporté, aux deux sens du terme, de près ou de loin, ces cinq dernières années.

De gros becs à Danielle Kéroack, ma Dada chérie, pour son amitié, les bonnes bouteilles qui ont accompagné les bons repas (sans inclure le millier de dîners dans la cave de documentation), et son aide permanente avec les petites-bricoles-qui-ne-sont-pas-importantes-mais-qu'il-faut-quant-même-faire-sinon-ça-devient-vraiment-pénible. J'ai adoré son humour, au moins aussi incisif que le mien, et nos duos à la Statler & Waldorf du Muppet Show. J'espère qu'elle viendra me visiter pour profiter du canard gras et du Jurançon à un prix ridicule...

Merci infiniment à mes collègues étudiants, actuels et anciens, du groupe de physique des plasmas. Avec, par ordre d'apparition (et/ou de disparition) : Stéphane Moreau pour avoir guidé mes premiers pas dans le monde particulier de SpecUdeM ; Louis-Philippe Massé pour avoir toujours été, être et demeurer L.-P., et accessoirement pour les chants amérindiens accompagnés du seul son d'une bouteille de soda vide frappée sur une table ; Céline Campillo, Sosoto, pour les bon petits plats du midi mijotés avec amour et le décodage du Soso ; Samir Ilias, Soso Ze One, pour l'humour à la Soso, les surnoms et les tounes à la Soso (♪ Ah Lovété, ah Lovété, ah Lovété ! ♪), la philosophie à la Soso et l'alcool à la Soso (suivi des ronflements à la Soso) ; Yassine Kabouzi, mon petit Youssou, pour les coups de gueule, les coups de génie, les coups de main, les coups de bourre, les coups de blues, les coups de feu

(heureusement virtuels) et tous les coups bus et bien bus ; Karim Boudam pour avoir fourni la cave à Momo de toutes ces choses violentes et bruyantes, mais tellement amusantes, et, paradoxalement, pour m'avoir fait croire à la Sainte Vierge ; Luc Stafford pour m'avoir appris qu'on pouvait finir avec un char dans le ditch en pognant du crush stone ; Nicolas Philip, la Chochotte, pour m'avoir empêché d'oublier ce qu'était un maudit français ; Marie-Charlotte Crevier dont la petite folie a si bien alimenté la mienne ; (Mathieu) Boutin : si j'avais eu peur que l'élève dépasse le maître, j'aurais eu tort ; Olivier Langlois pour sa coopération avec l'équipe anti-terroriste ; Eduardo Castaños-Martínez pour arriver à mâcher le français sans desserrer les dents, pour l'introduction du concept de temps à la Dudu et pour l'avoir vu « crousser » les filles ; Jérôme Pollak pour son émerveillement continu devant les sandwiches et les photos de spores ; Kremena Makasheva pour les recettes bulgares ; Crina Popovici pour son immense gentillesse ; Élisabeth Fafard, la meilleure colocatrice de bureau dont on puisse rêver ; Martin Nantel-Valiquette pour apporter une touche granol à la physique des plasmas ; Ahlem Mahfoudh pour ses sursauts à répétition et sa patience devant nos blagues méchantes (bonne chance pour le prédoc...) ; Thomas Fleisch pour rester si longtemps dans le stade 1 (la négation) ; Antoine Quintal-Léonard, le petit dernier, à la recherche de la maturité par la physique des plasmas.

J'adresse une pensée particulière aux dames des Grands Ballets Canadiens de Montréal pour leur professionnalisme et leur talent à redresser le moral d'un groupe d'étudiants gradués de physique. Un merci spécial à une certaine Manouchka pour m'avoir laissé mon nom de guerre...

Bien au-delà des mots, je veux assurer mes amis, les « vieux » que j'ai laissés en France et les plus récents que j'ai rencontrés au Québec, de ma plus sincère reconnaissance pour leur soutien au court de cette épreuve. C'est avec un immense plaisir que je retrouverai les uns ; c'est avec une profonde tristesse que je quitterai les autres.

Mes parents et ma famille m'ont toujours soutenu dans mes choix et leurs conséquences, même s'ils n'ont pas toujours très bien compris ce que je faisais ou dans quoi je me lançais. Je voudrais leur faire part de toute mon affection et les remercier infiniment pour leurs encouragements.

Enfin, je ne peux écrire tout ce que je dois à celle qui a enduré d'immenses sacrifices pour que je vienne à bout de cette thèse. La centaine de pages qui suit résume à la fois son calvaire de cinq ans et sa dévotion sans limites. Qu'elle sache combien je mesure mon incroyable chance de l'avoir à mes côtés, si loin et pourtant si proche.

À Christine

INTRODUCTION

C'est en 1958 que Schalow et Townes¹ proposent d'extrapoler dans les domaines de l'infrarouge (IR) et du visible la technique d'amplification de rayonnement par émission stimulée, alors déjà appliquée aux micro-ondes par le récent maser. Deux ans plus tard, Maiman² réalise un appareil émettant une radiation monochromatique à 694.3 nm en pompant un barreau de rubis avec une lampe flash : le premier laser était conçu, un peu plus de quarante ans après l'introduction du concept d'émission stimulée par Einstein en 1917.³

Depuis, les lasers n'ont cessé de se perfectionner et de se diversifier. Les milieux actifs ne sont plus seulement solides, mais encore gazeux ou liquides. Les lasers impulsionsnels permettent maintenant d'atteindre des puissances de l'ordre du TW avec des tirs d'une durée aussi courte que quelques dizaines de femtosecondes (amplification par compression d'impulsion). Le développement des lasers à colorant et des cristaux non linéaires (cristaux doubleurs et tripleurs de fréquence, Oscillateurs Paramétriques Optiques) a donné naissance à des sources accordables en longueur d'onde. Enfin, l'emploi de ces mêmes cristaux et l'utilisation des molécules excimères ont étendu la gamme de radiation des lasers jusqu'à l'ultraviolet (UV), contournant ainsi les limitations de l'amplification de rayonnement dans les courtes longueurs d'onde présagées par Schalow et Townes.

Quarante ans de plus se sont écoulés depuis l'invention de Maiman, et aujourd'hui, les lasers sont devenus presque incontournables dans notre vie quotidienne. Leurs applications sont légion, allant du ludique (lecture et enregistrement de CD ou de DVD, pointage, effets spéciaux...) au plus fondamental (holographie, métrique, alignement d'optiques...), en passant par le domaine des télécommunications (fibres optiques), les applications industrielles (usinage, soudage, gravure, découpage...), médicales (dermatologie, ophtalmologie, microchirurgie...) et commerciales (lecture de codes barre, affichage publicitaire...), ou encore par des usages aussi insolites que l'esthétique

(épilation). Une part de ces applications se contente d'utiliser simplement les propriétés spécifiques de la lumière émise par le laser (monochromatique, cohérente, directionnelle), alors que les autres sont basées sur les transformations que peut subir un matériau exposé à cette lumière.

Le travail rapporté dans cette thèse se situe dans cette dernière catégorie. Plus particulièrement, nous allons nous intéresser au plasma résultant de l'interaction laser-matière, c'est-à-dire à l'état que peut éventuellement atteindre la matière irradiée par un faisceau laser.

Sous le terme d'interaction laser-matière est regroupée une multitude de processus physiques impliqués dans l'absorption de l'énergie laser par le matériau cible, dans les modifications résultantes que subit ce dernier, ainsi que dans l'évolution de la matière transformée après le couplage faisceau-cible. La grande complexité de l'interaction laser-matière provient de l'importance du nombre de ces phénomènes et de leur dépendance vis-à-vis des paramètres de l'irradiation, à savoir les caractéristiques du faisceau (longueur d'onde, puissance, durée du tir pour les lasers impulsionnels), les propriétés de la cible (nature et état de surface) et celles du gaz ambiant (composition et pression). Pour simplifier les choses, il est d'usage de séparer schématiquement l'interaction en différents régimes selon le flux d'énergie parvenant à la cible.⁴ On caractérise alors le faisceau laser par son irradianance I , c'est-à-dire sa puissance ramenée à la surface du matériau sur lequel il est focalisé (l'irradianance est traditionnellement exprimée en W/cm^2). Nous reprenons ici cette classification très grossière afin d'introduire notre sujet au lecteur. Notons, toutefois, qu'elle n'a de sens que pour des faisceaux continus ou des impulsions laser dites longues, de l'ordre de la nanoseconde (nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement sur la durée de l'impulsion et ses effets).

Pour des irradianances inférieures à environ $10^5 W/cm^2$, la cible est chauffée superficiellement et seule une faible couche du matériau peut être éventuellement liquéfiée. Pour des irradianances comprises entre 10^5 et $10^7 W/cm^2$, la couche superficielle de la cible absorbant l'énergie du laser est vaporisée. On entre alors dans un régime que l'on qualifie « d'ablation » : de la matière est littéralement arrachée à l'échantillon sous

forme de vapeur à haute pression. Cette vapeur est encore transparente, mais dès que l'on dépasse 10^7 W/cm^2 , elle devient plus dense, absorbe une fraction de l'énergie laser et on aboutit à l'allumage d'un plasma à partir de la matière éjectée de la cible. Enfin, pour des irradiances plus grandes de plusieurs ordres de grandeur, 10^{17} W/cm^2 et au-delà, les phénomènes physiques régissant le plasma d'ablation deviennent bien plus complexes et plus nombreux : on entre dans le domaine de l'interaction à haut flux.

Les premières études sur l'interaction laser-matière remontent à peu de temps après l'invention du laser à rubis : une fois l'instrument disponible, il était naturel d'observer les effets que pouvait avoir sur la matière cette lumière aux propriétés encore nouvelles. Mais pendant les vingt premières années, les recherches restèrent principalement centrées sur l'interaction à haut flux et sur la fusion thermonucléaire déclenchée par confinement inertiel. Ce n'est que plus récemment que les applications à bas flux se sont diversifiées. Celles-ci, en régime non ablatif, emploient en général un laser continu dont le faisceau est déplacé sur la surface du matériau à traiter. Le chauffage superficiel et le refroidissement rapide par conduction en volume permettent d'effectuer des trempes et des recuits. La liquéfaction est utilisée pour le soudage ou, si la phase liquide est soufflée par un gaz, pour le découpage. En régime d'ablation, les densités de puissance demandées nécessitent l'utilisation de lasers impulsionnels et les applications les plus courantes sont le perçage, l'affaiblissement de structures, le traitement par chocs laser, le micro-usinage, les applications médicales, le dépôt de couches minces ou encore l'analyse multi-élémentaire par observation du plasma résultant de l'interaction laser-matière.

Même si nos résultats se situent dans un cadre plus large, c'est cette dernière application qui a originellement inspiré les travaux exposés dans ce mémoire.

Nommée LIPS dans la littérature, acronyme pour l'anglais Laser-Induced Plasma Spectroscopy (spectroscopie de plasma induit par laser), ou bien encore LIBS pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (certains auteurs préférant parler de claquage plutôt que de plasma), cette méthode d'analyse multi-élémentaire est en plein essor depuis le début des années quatre-vingts.^{5,6} Initialement envisagée par Brech et Cross⁷ en 1962, il a fallu attendre un plus grand développement des lasers, notamment au

niveau de leur reproductibilité d'un tir à l'autre, et l'apparition de photodétecteurs multicanaux suffisamment sensibles pour que la technique puisse être proprement mise en place.

Son principe est des plus simples et repose sur l'observation par spectroscopie d'émission d'un plasma d'ablation créé à partir d'un échantillon que l'on désire analyser, la plupart du temps à l'air libre. L'étude spectroscopique permet d'identifier simultanément les différents éléments composant le plasma et, donc, les éléments présents dans la cible. De plus, à l'aide de courbes d'étalonnage pré-établies, il est possible de remonter à leur concentration dans l'échantillon à partir des intensités spectrales enregistrées pour chacun d'eux. La spécificité du LIPS tient dans le fait que, tant pour la création du plasma que pour son observation, seul l'accès optique à la cible est requis : aucune préparation ni manipulation n'est nécessaire. Ainsi, cette technique s'avère rapide et peu complexe à mettre en œuvre. De plus, les risques de contamination de l'échantillon sont réduits. Il est également aisé de générer une impulsion laser d'une puissance suffisante pour ablater, et donc permettre d'analyser, tout type de matériau, qu'il soit conducteur ou isolant, solide ou liquide. Tous ces avantages du LIPS sur d'autres techniques plus conventionnelles, telle que l'analyse par plasma inductif (ICP), en font le candidat idéal pour des applications manufacturières telles que l'analyse de production en ligne ou l'analyse *in situ*.

En 1999, devant l'intérêt croissant que suscitait le LIPS, en particulier de la part des industries, un projet de recherche lui fut consacré dans le cadre d'une collaboration entre le Groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal, l'Institut National de la Recherche Scientifique-Énergie, Matériaux et Télécommunications de Varennes et l'Institut des Matériaux Industriels du Centre National de Recherches Canada de Boucherville. L'objectif de ce projet était de mieux comprendre et de modéliser les différents processus physiques régissant les plasmas créés par ablation laser à bas flux afin de déterminer les conditions opératoires optimales du LIPS et, éventuellement, d'en augmenter les capacités analytiques.

Alors que jusqu'en 1999 les travaux publiés consacrés à cette technique étaient principalement empiriques, la démarche adoptée dans nos différents laboratoires s'est voulue plus déterministe quant à l'étude des propriétés du plasma et plus systématique

quant à l'observation de l'influence des divers paramètres de l'impulsion laser sur ces propriétés. Pour cela, une double approche du problème a été utilisée. Le premier volet de l'étude a concerné la mise au point et le développement d'un code numérique modélisant l'ablation de la cible, la création et l'évolution du plasma. Au moment de la rédaction de ce texte, ce modèle unidimensionnel reste encore unique en son genre. Le second volet de ce projet fut l'observation expérimentale du plasma d'ablation. Celle-ci s'est intéressée à la fois à la caractérisation proprement dite du milieu ionisé, permettant d'améliorer et de valider le modèle, et à l'étude des propriétés de son émission spectrale, c'est-à-dire directement au signal analytique de la technique LIPS. Pour l'ensemble de ces recherches, l'aluminium fut choisi comme matériau de référence. Ce choix provient du fait que les propriétés et caractéristiques de ce métal sont très bien connues, ce qui en fait un matériau idéal en ce qui a trait à la modélisation. Par conséquent, l'observation expérimentale devait être également effectuée sur l'aluminium.

Toute cette étude représente une masse de travail considérable et a été répartie sur trois thèses de doctorat.^{8,9} Notre contribution personnelle au sein de cette collaboration s'est située au niveau de la caractérisation expérimentale du plasma d'ablation. De ce fait, bien qu'initialement motivés par une étude sur la technique LIPS, les travaux publiés dans ce mémoire dépassent le contexte de cette méthode d'analyse. Ils sont susceptibles d'être transposés à tout plasma créé par ablation laser à bas flux et à l'air libre, voire éventuellement à des atmosphères contrôlées d'autres gaz, pour autant que la pression ambiante ne soit pas trop basse.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à la description des plasmas d'ablation laser à bas flux et à l'air libre. Afin de familiariser le lecteur avec ces plasmas, nous aborderons simplement les principaux mécanismes liés à leur création et à leur évolution temporelle. Nous parlerons également de leurs caractéristiques les plus typiques et des hypothèses de travail qui leur sont associées. Enfin, de manière plus spécifique, nous présenterons les méthodes de diagnostic que nous avons employées pour caractériser notre plasma d'aluminium.

Le chapitre II traitera de l'étude du plasma avec résolution temporelle mais sans résolution spatiale. Nous décrirons la procédure expérimentale et le dispositif utilisés

pour obtenir les valeurs moyennées sur le volume du plasma de la densité électronique et de la température. Puis, nous exposerons l'effet des paramètres de l'impulsion laser sur ces deux grandeurs tel que nous l'avons observé expérimentalement.

Au chapitre III, nous nous intéresserons à l'hypothèse fondamentale liée à l'étude des plasmas d'ablation, l'équilibre thermodynamique local. Ces plasmas étant très souvent présumés en état d'équilibre pour faciliter leur caractérisation, nous rapporterons ici nos investigations sur la validité de cette supposition pour le cas particulier du plasma d'aluminium.

Avec le chapitre IV, nous affinerons notre caractérisation en étudiant l'évolution bi-dimensionnelle du plasma au moyen d'une résolution spatio-temporelle. Ceci nous permettra de quantifier plus précisément sa détente et ses dimensions. Nous décrirons également la géométrie de son expansion par photographie rapide.

Enfin, nous conclurons en résumant l'ensemble de nos résultats et en donnant quelques suggestions pour la poursuite de ces travaux.

Références

- 1 A. L. Schawlow et C. H. Townes, *Infrared and Optical Masers*, Physical Review **112**(6), 1940-1949 (1958).
- 2 T. H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature **187**, 493-494 (1960).
- 3 A. Einstein, *Zur Quantentheorie der Strahlung*, Physikalische Zeitschrift **18**, 121-128 (1917), traduction anglaise disponible dans *The Old Quantum Theory*, D. ter Haar, Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 167.
- 4 S. Boily, *Étude fondamentale du plasma créé par laser et son application pour la fabrication et la caractérisation des matériaux*, thèse de doctorat, INRS-Énergie et Matériaux, Varennes, Québec (1994).
- 5 J. Sneddon et Y.-I. Lee, *Novel and Recent Applications of Elemental Determination by Laser-Induced Breakdown Spectrometry*, Analytical Letters **32**(11), 2143-2162 (1999).
- 6 W.-B. Lee, J. Wu, Y.-I. Lee et J. Sneddon, *Recent Applications of Laser-Induced Breakdown: A Review of Material Approaches*, Applied Spectroscopy Reviews **39**(1), 27-97 (2004).
- 7 F. Brech et L. Cross, *Optical Micromission Stimulated by a Ruby Laser*, The International Conference on Spectroscopy, 1962, Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale, First National Meeting, Society for Applied Spectroscopy, résumé publié dans Applied Spectroscopy **16**(2), 59 (1962).
- 8 B. Le Drogoff, *Étude de l'interaction laser-matière dans un environnement atmosphérique : influence de la durée d'impulsion laser*, thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec (2003).
- 9 S. Laville, *Modélisation des plasmas produits par laser dans le contexte de la technique d'analyse multi-élémentaire de matériaux solides*, thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec (2003).

Chapitre I

DESCRIPTION QUALITATIVE DES PLASMAS D'ABLATION LASER – HYPOTHÈSES ET DIAGNOSTICS

Nous débutons notre étude en présentant les plasmas d'ablation laser créés dans les conditions typiques de la technique d'analyse LIPS. Il s'agit de plasmas formés à l'air libre par des irradiances comprises approximativement entre 10^8 et 10^{14} W/cm², pour des durées d'impulsion allant de la centaine de femtosecondes à la dizaine de nanosecondes.

La première description que nous pouvons donner de ces plasmas est tout simplement l'apparence sous laquelle ils se présentent à nos sens. Pour obtenir les densités de puissance données ci-dessus, il faut employer des lasers impulsifs. Ainsi, un plasma d'ablation est un phénomène transitoire. Sa durée de vie est d'environ plusieurs dizaines de microsecondes dans l'air ambiant. Il faut également que le faisceau laser soit focalisé sur une surface suffisamment petite, de l'ordre de la fraction du millimètre carré (typiquement le dixième de millimètre carré). La taille de ce plasma est donc modeste, d'autant plus que son expansion est confinée par la pression atmosphérique (nous verrons au chapitre IV que ses dimensions sont de l'ordre du millimètre). Ajoutons encore que la vaporisation rapide de la cible exposée au faisceau laser génère une onde de choc dans l'atmosphère ambiante et que, comme tout plasma de laboratoire, celui-ci rayonne dans le visible de manière assez intense pour l'œil humain. Au final, le plasma d'ablation nous apparaît comme un petit flash lumineux accompagné d'un claquement sonore caractéristique. Cet aspect lui vaut d'ailleurs le nom de plume d'ablation. Bien que peu poussée sur le plan scientifique, cette première approche du plasma nous indique toutefois que son étude doit passer par une observation résolue dans le temps.

Partant de là, nous allons entamer dans ce chapitre une description plus approfondie d'une plume d'ablation en nous servant de son évolution temporelle comme fil directeur. Dans un premier temps, nous découperons cette dernière en trois phases que nous

présenterons brièvement. Nous débuterons avec la vaporisation de la cible par l'impulsion laser et l'amorçage du plasma. Puis, nous parlerons de l'interaction éventuelle entre le faisceau laser et le milieu ionisé lui-même. Enfin, nous aborderons l'expansion de la plume d'ablation, de la fin de l'impulsion laser jusqu'à l'extinction du plasma. Dans un second temps, nous reviendrons de manière plus détaillée sur cette dernière phase pour laquelle nous décrirons l'évolution temporelle des propriétés du plasma, à savoir sa température, sa densité électronique et son émission spectrale.

Pour compléter ce tableau, nous traiterons également de la problématique de l'observation des plasmas d'ablation en exposant l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, hypothèse fondamentale associée à leur étude. Finalement, nous présenterons les diagnostics que nous avons mis en œuvre pour déterminer la température et la densité électronique d'un plasma d'ablation d'aluminium.

I-I. Note sur l'irradiance et la fluence

Il existe un très grand choix de lasers impulsionnels disponibles pour l'ablation. En se limitant aux plus courants d'entre eux, les longueurs d'onde qu'ils émettent s'étendent de 193 nm (laser à excimères ArF) à 10.6 μm (laser CO₂). Leurs durées d'impulsion sont comprises entre plusieurs dizaines de femtosecondes (lasers à amplification par compression d'impulsions) et plusieurs dizaines de nanosecondes (lasers déclenchés), et ils délivrent une énergie allant généralement de quelques dizaines à quelques centaines de millijoules par impulsion. Avec une telle palette d'instruments, il est possible de sélectionner plusieurs faisceaux laser ne se différenciant que par la valeur d'un seul paramètre particulier, les autres restant identiques. On peut alors isoler l'influence de ce paramètre sur les propriétés du plasma d'ablation. Cependant, dans le cas particulier de deux tirs laser ayant des durées très différentes, nous ne chercherons pas à maintenir l'irradiance constante. En effet, il faut savoir que le dépôt de l'énergie laser dans le matériau ne se fait pas de la même façon dans le cas d'une impulsion de l'ordre d'une

nanoseconde et plus (dite impulsion longue) que dans le cas d'un tir d'une durée inférieure à la picoseconde (qualifié de court). Dans ces deux cas extrêmes, les processus physiques de l'ablation sont complètement différents (cf. paragraphe suivant) et de ce point de vue, vouloir conserver la même irradiance ne présente pas d'intérêt. Plutôt que de travailler à irradiance constante, on préférera donc travailler en conservant la densité d'énergie sur la surface irradiée de la cible. Ce dernier paramètre est appelée la fluence F et est habituellement exprimée en J/cm^2 .

Pour fixer les ordres de grandeur, prenons l'exemple d'une impulsion de 50 mJ à une longueur d'onde donnée, d'une durée de 10 ns et focalisée sur une surface de 0.5 mm^2 : son irradiance est de 10^9 W/cm^2 et sa fluence est de 10 J/cm^2 . Une seconde impulsion, similaire à la précédente, mais durant 100 fs, aura la même fluence mais une irradiance de 10^{14} W/cm^2 . Pour que la densité de puissance reste la même, il faudrait ajuster l'énergie délivrée par le laser et/ou la surface de focalisation sur cinq ordres de grandeurs. Or, cela impliquerait que la fluence elle-même varie de cinq ordres de grandeur. Un tel écart conduirait à des plasmas trop différents pour être comparables.

Dans ce mémoire, nous caractériserons donc les différentes impulsions laser utilisées par leur fluence et leur durée au lieu de leur irradiance. Nous considérerons des fluences de l'ordre de 10 J/cm^2 . Il s'agit de la valeur typique des flux employés pour le LIPS et dans nos travaux de thèse (dans la littérature, la fluence est généralement comprise entre quelques et plusieurs dizaines de J/cm^2).

I-II. Vaporisation de la cible

L'impulsion laser délivre son énergie dans un petit volume de la cible en un temps très bref. La réponse optique du matériau irradié va dépendre de sa nature, de son état de surface et des propriétés du rayonnement reçu, soient la longueur d'onde, la durée d'impulsion et la fluence. Une fraction de l'énergie incidente sera réfléchiée par la surface de la cible et le reste sera absorbé par la matière sur une épaisseur plus ou moins

grande, dite épaisseur de peau, directement reliée au coefficient d'absorption du matériau et à la longueur d'onde du faisceau. Pour l'aluminium à température ambiante soumis à une radiation de 800 nm, l'épaisseur de peau est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Éventuellement, dans le cas d'échantillons transparents, une troisième partie de l'énergie laser pourra être transmise. Toutefois, dans le régime d'ablation considéré ici, les fluences sont telles que l'énergie absorbée est suffisante pour vaporiser tout type de matériau : métaux, diélectriques absorbants, diélectriques transparents, la cible pouvant indifféremment se présenter sous forme solide ou liquide (l'ablation peut également avoir lieu en volume dans le cas de liquides transparents si le faisceau laser est focalisé en arrière de la surface). Les principaux mécanismes d'absorption de l'énergie laser sont détaillés par Weyl¹ ainsi que par von Allmen et Blatter². Nous ne les reprendrons que brièvement ici.

À l'intérieur du volume défini par l'épaisseur de peau, ce sont les électrons libres du matériau qui absorbent l'énergie laser et la convertissent en énergie cinétique. Les électrons accélérés diffusent alors dans la matrice de la cible et entrent en collision avec ses atomes. Ils fournissent ainsi de l'énergie à la matrice et génèrent de nouveaux électrons libres par impact. À leur tour, ceux-ci sont accélérés et participent à l'ionisation. Ce phénomène est appelé *avalanche thermique* et aboutit à un échauffement local, puis à la vaporisation de la cible. Dans le cas des métaux, les électrons libres existent déjà lorsque le faisceau laser frappe la cible. Pour les diélectriques, l'avalanche thermique doit être précédée par la création d'électrons libres « germes ». Ceux-ci sont issus des transitions de la bande de valence vers la bande de conduction générant chacune une paire de porteurs de charge électron-trou. Une transition interbande peut être provoquée par un seul photon si son énergie est supérieure à l'énergie de bande du matériau, phénomène probable pour les semi-conducteurs, ou par excitation multiphotonique, seul phénomène possible pour la plupart des isolants. Pour fixer les ordres de grandeur, indiquons qu'un photon UV à 308 nm (laser à excimères XeCl) possède une énergie proche de 4 eV, alors qu'un photon IR à 1064 nm (laser Nd:YAG) a une énergie d'environ 1.2 eV ; par ailleurs, l'énergie de bande d'un semi-conducteur est de l'ordre de l'électron-volt, et de plusieurs électron-volts pour un isolant. En ce qui concerne les diélectriques transparents à la longueur d'onde du laser, on s'attend à ce

que les seuils d'ablation soient plus élevés que dans le cas des diélectriques opaques car les transitions interbandes deviennent plus rares. Pour ces matériaux, les impuretés et les défauts jouent un rôle important en abaissant les seuils de vaporisation. En effet, ils conduisent à un renforcement local du champ électrique et/ou à un échauffement local, pouvant mener au phénomène d'avalanche thermique. Ils peuvent, de surcroît, jouer le rôle de relais dans les transitions interbandes.

Cette esquisse simplifiée de l'ablation doit toutefois être nuancée en fonction de la longueur sur laquelle les électrons diffusent dans le matériau pendant la durée du tir laser. Pour des impulsions dites longues, de l'ordre de la centaine de picosecondes et plus, il y a diffusion de chaleur sur une distance bien supérieure à l'épaisseur de peau. La cible est localement liquéfiée et vaporisée au début de l'impulsion, puis la vapeur éjectée de la surface, à haute pression et à haute température, est amenée à l'état de plasma en absorbant le reste de l'énergie du tir (cf. paragraphe suivant). Dans ce régime d'ablation, une partie de l'énergie laser est drainée dans la cible par conduction thermique et une autre fraction est perdue sous forme de chaleur latente lors des changements de phase.

À l'opposé, pour les impulsions dites ultra-courtes, inférieures à la picoseconde, la diffusion thermique a lieu sur une distance plus petite que la longueur de peau de sorte qu'elle est négligeable. Ainsi, une plus grande quantité de l'énergie laser sert à la vaporisation de la cible en tant que telle. Cette dernière est très violente et la matière passe directement de l'état solide à l'état plasma. Ce régime est valable jusqu'à des impulsions de l'ordre de 1 ps pour lesquelles la longueur de diffusion devient comparable à la longueur de peau. De plus, le tir laser s'achève avant que la matière ne réagisse à l'absorption d'énergie et se vaporise. Dans le domaine ultra-court, il n'existe donc pas d'interaction laser-plasma.

Reste le régime intermédiaire des impulsions courtes, comprises entre la picoseconde et la centaine de picosecondes. Dans ce cas, la diffusion thermique des électrons devient supérieure à l'épaisseur de peau. Une phase liquide est éventuellement présente, mais seulement en surface, et la vaporisation peut encore être considérée comme directe solide-plasma. Ici aussi, l'interaction laser-plasma est inexistante ou, du moins, largement négligeable.

Ces différents régimes d'ablation en fonction de la durée d'impulsion ont également un effet sur l'aspect des cratères laissés par le laser à la surface de la cible. La vaporisation violente et non-thermique des impulsions ultra-courtes donne des cratères propres et nets, aux contours bien définis. L'ablation en régime picoseconde est déjà moins précise et un peu de matériau fondu puis solidifié se retrouve sur les bords du cratère. Enfin, la vaporisation par impulsion longue est qualifiée de sale : elle peut être explosive, c'est-à-dire s'accompagner de projection de gouttelettes, et une large couronne de matériau redéposé entoure le cratère. Le lecteur qui voudrait en apprendre plus sur les différents régimes d'ablation et leurs propriétés pourra se référer aux travaux publiés de notre groupe sur ce sujet,^{3,4,5} ainsi qu'à ceux de Chichkov *et al.*⁶ ou encore de von der Linde *et al.*⁷

Enfin, pour conclure cette section, signalons que la longueur d'onde du faisceau a aussi son importance. Le coefficient d'absorption augmente lorsque la longueur d'onde diminue et on ablatera plus de matière avec une impulsion UV qu'avec une impulsion IR. De plus, lorsqu'il y a échauffement de la cible au cours de l'interaction laser-matière (impulsion longue), la réponse optique du matériau peut se modifier au cours du tir. Le lecteur se référera à von Allmen et Blatter² pour plus de détails.

I-III. Interaction laser-plasma

D'après ce qui précède, l'interaction entre le faisceau laser et le plasma d'ablation n'a lieu que pour le cas des impulsions longues. Elle débute avec l'allumage proprement dit du plasma lorsque la vapeur éjectée de la cible à haute température et à haute pression est chauffée par l'impulsion. Cette vapeur est partiellement ionisée et va absorber l'énergie par effet Bremsstrahlung inverse (BI).

Comme son nom l'indique, l'effet BI est le processus inverse au rayonnement de freinage Bremsstrahlung (de l'allemand bremsen, freiner, et Strahlung, rayonnement) pour lequel un électron émet un photon lorsqu'il est ralenti dans un champ coulombien.

L'effet BI est donc l'absorption d'un photon par un électron libre plongé dans le champ d'un atome neutre ou d'un ion (on parle alors d'effet BI électron-neutre ou d'effet BI électron-ion). L'énergie du photon absorbé est transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Dans la vapeur, les électrons ainsi accélérés entrent en collision avec les atomes neutres et les ions et produisent de nouvelles ionisations, c'est-à-dire de nouveaux électrons libres. Ces derniers sont eux-mêmes accélérés et entrent en collision avec les lourds. Ce processus est appelé *cascade électronique* et il conduit à une augmentation rapide du degré d'ionisation de la vapeur jusqu'à l'état de plasma. De plus, la puissance gagnée par les électrons, ou encore le taux de chauffage par effet BI, augmente avec le carré de la longueur d'onde du faisceau laser.¹ Ainsi, on obtiendra un meilleur couplage laser-plasma (et laser-vapeur) pour une impulsion IR que pour une impulsion UV.

Indiquons que le processus de cascade électronique par effet BI est aussi à la base de la création d'un plasma par claquage lorsque le faisceau laser est simplement focalisé au sein d'un gaz. Dans ce cas, quelques électrons libres doivent être présents dans le milieu, près du point de focalisation du faisceau, pour amorcer la cascade. En fait, ces électrons initiaux sont principalement créés par l'impulsion laser elle-même, par photo-ionisation multiphotonique.^{1,8}

L'allumage du plasma se produit sur une faible fraction de la durée totale de l'impulsion laser. Après quoi, le plasma continue d'absorber l'énergie délivrée par le laser par effet BI, augmentant encore sa température et son degré d'ionisation. Durant cette phase de chauffage, va se produire *l'effet d'écran* pour lequel la densité électronique atteint une valeur telle que le plasma devient opaque à la longueur d'onde du faisceau laser. Cet effet est représenté sur la figure I-1 qui est la description habituellement donnée de l'interaction laser-plasma. Sur une représentation unidimensionnelle schématique partant du cœur de la cible vers l'extrémité du plasma, l'usage est de diviser les deux milieux en quatre zones selon la valeur de leur densité. Les zones I et II représentent la cible et les zones III et IV le plasma.

La zone I est la *zone non perturbée* de la cible. Sa densité est simplement celle du matériau qui la compose. La zone II est appelée *zone sous le choc*. Sous l'effet du faisceau laser et de l'éjection de matière à la surface de la cible, une onde de choc se

propage de la surface vers l'arrière de l'échantillon, comprimant la matière sur son passage. Dans la zone II, la densité est donc supérieure à celle de la cible non perturbée. L'interface entre la zone sous le choc et la zone non perturbée est appelée *front de choc* et il se déplace vers l'arrière de la cible (vers les x décroissants sur la figure I-1). L'interface entre la zone sous le choc et le plasma (zone III) est appelé *front d'ablation*. Il s'agit simplement de la surface de la cible.

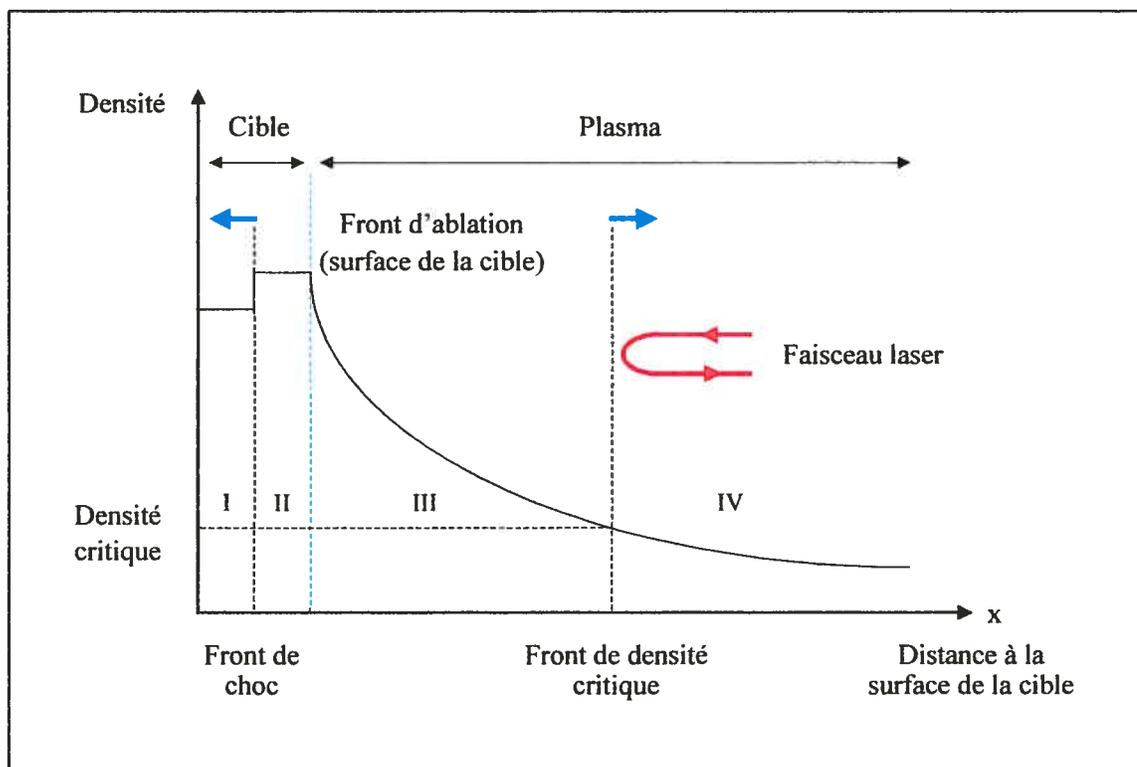


Figure I-1 : Illustration de l'effet d'écran et représentation des différentes zones de l'interaction laser-matière : zone non perturbée (I), zone sous le choc (II), zone de conduction (III), couronne (IV).

Les zones III et IV sont relatives au plasma et le paramètre les caractérisant est la densité électronique n_e . La plume d'ablation étant créée à partir de la matière éjectée par la cible, la densité électronique est représentée comme décroissante lorsque l'on s'éloigne de la surface de la cible, du moins juste après l'allumage du plasma. Pour expliquer l'effet d'écran, il nous faut introduire ici la constante diélectrique ϵ du plasma. Cette dernière s'écrit pour un plasma linéaire, isotrope et très faiblement collisionnel

(c'est-à-dire pour lequel la fréquence de collision est très inférieure à la pulsation de l'onde laser incidente ω) :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \quad (\text{I-1})$$

avec $\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}}$ la pulsation électronique du plasma. On note e la charge élémentaire, m_e la masse de l'électron et ε_0 la permittivité diélectrique du vide. D'après cette expression, on remarque qu'il existe une valeur critique $n_c = \frac{m_e \varepsilon_0 \omega^2}{e^2}$ de la densité électronique au delà de laquelle $\omega_{pe} > \omega$ et $\varepsilon < 0$. Dans le cas où n_e est supérieure à n_c , le plasma est donc opaque à la longueur d'onde du laser.

Durant la phase de chauffage, la densité électronique augmente et atteint la valeur critique n_c dans la région proche de la cible (initialement de plus haute densité) alors que la région plus éloignée reste en deçà de cette valeur. La région où $n_e < n_c$, zone IV sur la figure I-1, est la *couronne*, appelée également *zone sous-critique* ou *sous-dense*. Dans la couronne, l'énergie délivrée par le laser continue d'être absorbée par effet BI. La région où $n_e > n_c$, zone III sur la figure I-1, est la *zone de conduction*, ou encore *zone sur-critique* ou *sur-dense*. Le faisceau laser qui peut traverser la couronne ne peut pénétrer la zone sur-dense (si ce n'est qu'en tant qu'onde évanescente) et est réfléchi par l'interface délimitant ces deux régions. Ainsi bloqué, il ne peut plus atteindre la cible : c'est l'effet d'écran. Il y a toutefois transfert d'énergie de la couronne vers la zone sur-dense par conduction thermique par les électrons (d'où le nom de la zone III). L'interface entre les zones III et IV peut être définie comme la surface d'isodensité $n_e = n_c$ et est appelée *front de densité critique*.

Jusqu'à la fin de l'impulsion laser, la couronne est chauffée. Sa densité augmente et atteint progressivement la densité critique. Ainsi, la zone de conduction s'étend durant toute l'interaction laser-plasma et, dans le même temps, le front de densité critique s'éloigne de la surface de la cible. Pour fixer les ordres de grandeur, la valeur de la densité critique est d'environ 10^{21} cm^{-3} pour un faisceau laser à 1064 nm (correspondant à la fréquence fondamentale d'un laser Nd:YAG) et de 10^{22} cm^{-3} pour un faisceau à 266 nm (quatrième harmonique d'un laser Nd:YAG).

I-IV. Expansion et extinction du plasma

Après la fin de l'impulsion laser, privé de tout apport d'énergie, le plasma amorce sa phase d'extinction : les électrons et les ions se recombinent, les états excités disparaissent, la température et la densité électronique du plasma chutent. Dans le même temps, la plume se détend et sa pression, estimée à quelques dizaines d'atmosphères juste après l'impulsion, s'abaisse à celle de l'atmosphère ambiante. Comme nous le verrons au prochain paragraphe, cette suite d'événements a des répercussions sur le profil de l'émission spectrale de la plume et sur son évolution temporelle.

Bien que nous ne considérons dans ce mémoire que des plasmas produits à l'air libre, il nous faut tout de même noter que de nombreuses études ont été effectuées sous atmosphère contrôlée. Elles montrent que la nature et la pression du gaz environnant ont une influence notable sur les propriétés du plasma et leurs variations au cours du temps. L'effet de la pression est de confiner le plasma. Plus elle sera élevée et moins la matière éjectée par la cible diffusera loin. Elle va également affecter la forme et la taille de la plume d'ablation. Dans le cas de l'air à pression atmosphérique, l'expansion du plasma est hémisphérique et s'étend sur une distance de un à deux millimètres (cf. chapitre IV). Par contre, lorsque la pression diminue, l'expansion de la plume change de géométrie et elle se détend principalement le long de l'axe perpendiculaire à la surface de la cible. C'est ce qu'ont montré Lee *et al.*⁹ sur leurs photographies d'un plasma de cuivre dans des environnements d'air, d'argon et d'hélium entre 760 et 10 Torr. À basse pression, le plasma peut même atteindre plusieurs centimètres dans la direction normale à la surface, comme l'ont mesuré par exemple Irissou *et al.*¹⁰ pour un plasma d'or dans une atmosphère d'argon à une pression aussi faible que 10 mTorr.

Sur les clichés de Lee *et al.*, on peut également voir que, pour une même pression, l'effet de confinement n'est pas identique selon la nature de l'atmosphère environnante. Notamment, l'expansion de la plume est moins retenue dans l'hélium. Ces auteurs et d'autres, comme Iida¹¹ ou Aguilera et Aragón,¹² rapportent également une variation des propriétés du plasma, température et densité électronique, en fonction du gaz ambiant utilisé. Ainsi, à pression atmosphérique, ces deux paramètres apparaissent plus élevées

dans un environnement d'argon que dans un environnement d'hélium (probablement à cause de la meilleure conductivité thermique de He), l'air se situant en cas intermédiaire. Toutefois, la température de la plume peut aussi être plus élevée dans l'hélium que dans l'air, selon la pression du gaz et/ou l'instant d'observation. De plus, Iida et Lee *et al.* constatent aussi des variations de l'émission spectrale du plasma. En particulier, l'émission de raies est bien plus importante par rapport à l'émission du type continuum lorsque le plasma est créé dans l'hélium (nous reviendrons sur les divers types d'émission de la plume dans le paragraphe qui suit). Là encore, ce comportement peut changer avec la pression.

Ces quelques exemples soulignent bien l'importance et la complexité de l'influence de l'atmosphère dans laquelle est créé le plasma d'ablation et de l'interaction entre ces deux entités. Malheureusement, les études existantes dans la littérature ne donnent que peu d'explications pour interpréter ces phénomènes et restent assez empiriques. Pourtant, cette problématique présente un grand intérêt pour des applications comme le LIPS, basé sur l'observation de l'émission de raies du plasma, ou la PLD pour laquelle la dynamique de l'expansion de la plume détermine les qualités de la couche déposée.

I-V. Évolution temporelle des propriétés du plasma

Les faibles dimensions de la plume d'ablation et son caractère transitoire limitent considérablement les méthodes de diagnostic qui peuvent lui être appliquées. De fait, l'étude de ce type de plasmas s'effectue quasi-exclusivement par spectroscopie d'émission, c'est-à-dire par l'étude du rayonnement produit par la plume, après la fin de l'impulsion laser. Il nous faut donc décrire l'évolution temporelle de l'émission spectrale du plasma et ses principales caractéristiques pendant la phase d'expansion.

Les variations de l'émission de la plume au cours du temps sont représentées schématiquement sur la figure I-2, inspirée par Lee *et al.*¹³ et par nos propres observations. Ce schéma est donné pour le cas d'une impulsion laser longue, représentée

en rouge (marquée IL). La courbe bleue décrit l'émission du plasma. Elle se caractérise par une montée extrêmement brutale de l'intensité lors de la création et du chauffage du plasma, puis par une décroissance plus douce lors de son expansion et de son extinction. La chute d'intensité est tout de même assez rapide dans les instants suivant l'allumage avant de ralentir fortement pour des temps plus longs. Pour une impulsion courte ou ultra-courte, l'impulsion laser n'apparaîtrait pas sur la figure car elle s'achèverait avant l'allumage du plasma. Cependant, cette esquisse resterait juste, seule l'échelle de temps serait légèrement contractée, la durée de vie du plasma augmentant avec la durée de l'impulsion laser (cf. chapitre II).

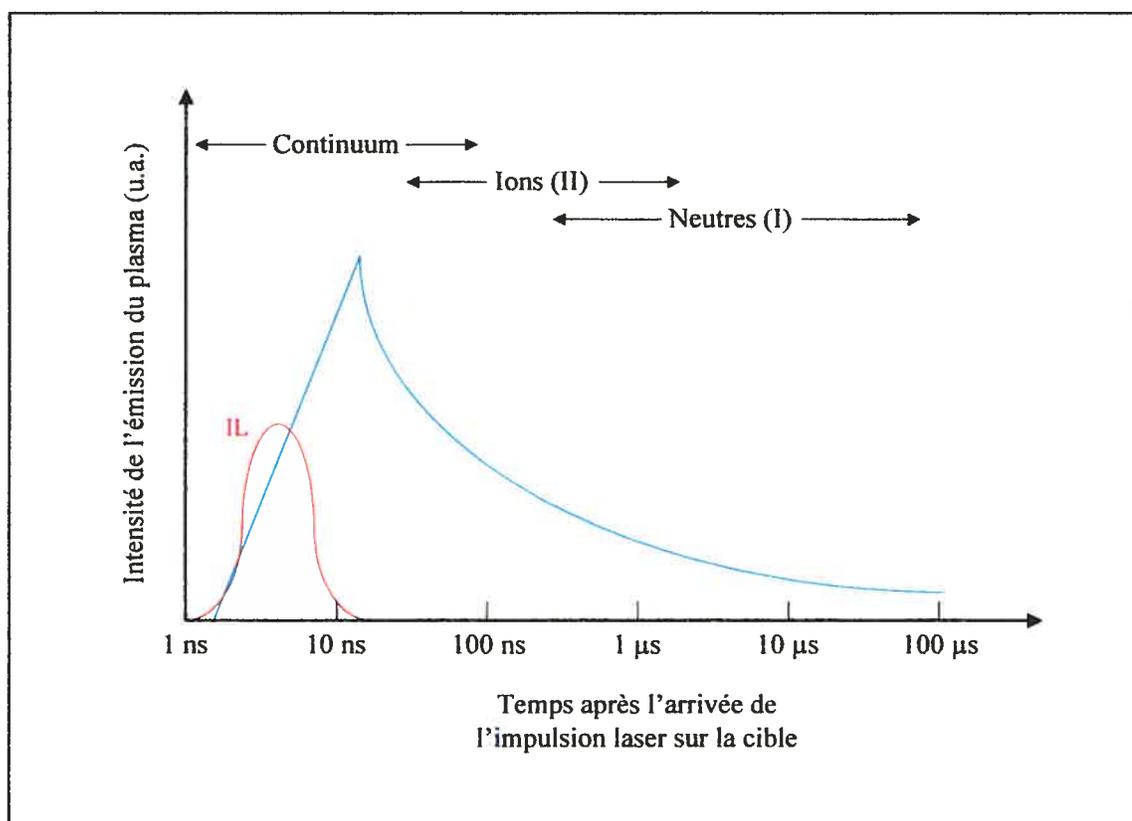


Figure I-2 : Évolution temporelle schématique de l'émission spectrale d'un plasma d'ablation (courbe bleue) créé par une impulsion laser longue (courbe rouge marquée IL) ; inspiré par Lee *et al.*¹³

Immédiatement après la fin de l'impulsion laser, la densité électronique du plasma est si élevée que l'émission de la plume n'est qu'un continuum. Il se compose du rayonnement de freinage *Bremsstrahlung* des électrons (transitions libre-libre) et du

rayonnement émis par les recombinaisons radiatives électron-ion (transitions libre-lié). Puisque le plasma d'ablation n'est pas entretenu par une source d'énergie extérieure, les recombinaisons électroniques ont pour effet d'abaisser la densité électronique et l'intensité du continuum. Au bout de quelques dizaines de nanosecondes, on peut alors voir les raies spectrales émises par les atomes ionisés émerger. Cependant, on n'observe aisément que les raies d'émetteurs simplement ionisés car les atomes ionisés plus d'une fois ne sont déjà plus présents à ces instants. Ils n'existent que pendant les tous premiers moments suivant la création du plasma et leur rayonnement reste noyé dans le très intense continuum. Les raies des atomes ionisés une fois restent visibles pendant quelques microsecondes.

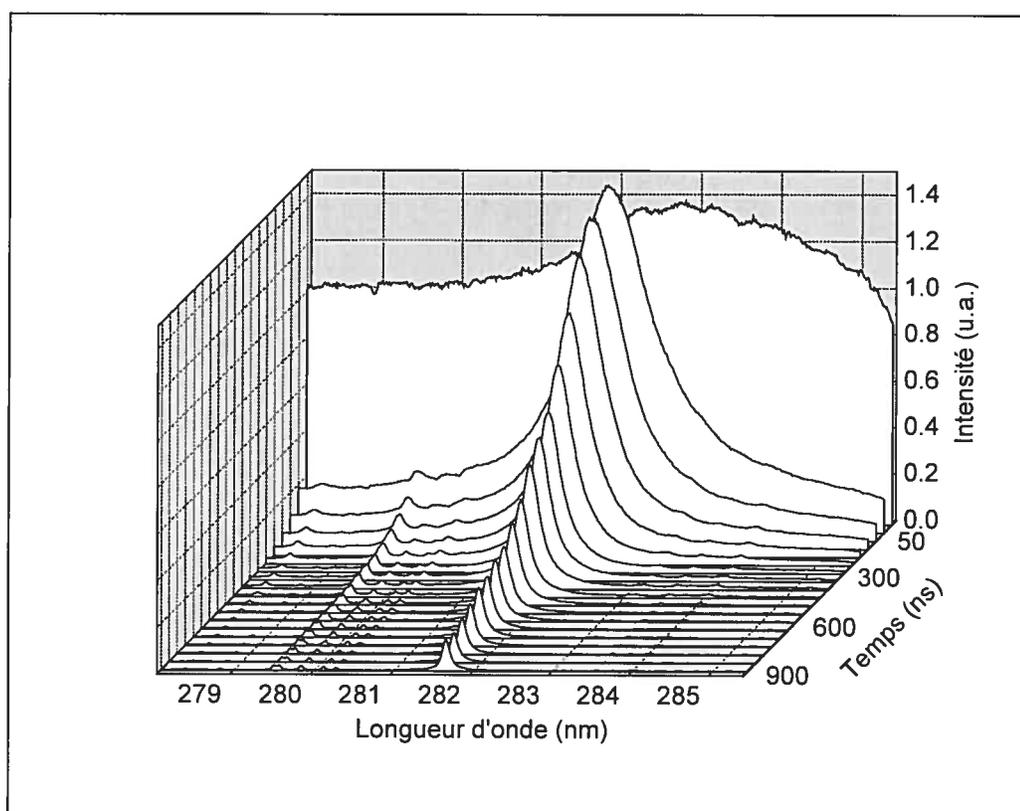


Figure I-3 : Évolution temporelle de la raie Al II 281.62 nm d'un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm, $F = 10 \text{ J/cm}^2$) de 0 à 900 ns.

De la même manière, lorsque la recombinaison du plasma est assez avancée et que la densité d'atomes neutres est suffisante, les raies émises par ces derniers sont visibles à

leur tour. Elles apparaissent quelques centaines de nanosecondes après l'allumage du plasma et restent observables jusqu'à son extinction, soit pendant plusieurs dizaines de microsecondes.

Pour illustrer les caractéristiques de l'émission spectrale du plasma, nous avons représenté l'évolution temporelle d'une raie ionique pour un plasma d'aluminium sur la figure I-3. Il s'agit de la raie Al II 281.62 nm, observée de la création de la plume jusqu'à 900 ns. Le plasma est généré dans l'air, à pression atmosphérique, par un laser à excimères XeCl émettant des impulsions de 10 ns à 308 nm et la fluence sur la cible est de 10 J/cm^2 . Sur cette figure, on voit clairement le fort continuum d'émission qui domine les premiers instants et sa chute rapide en intensité. On note également l'émergence de la raie ionique et sa propre décroissance, traduisant la disparition des états excités et la recombinaison des ions.

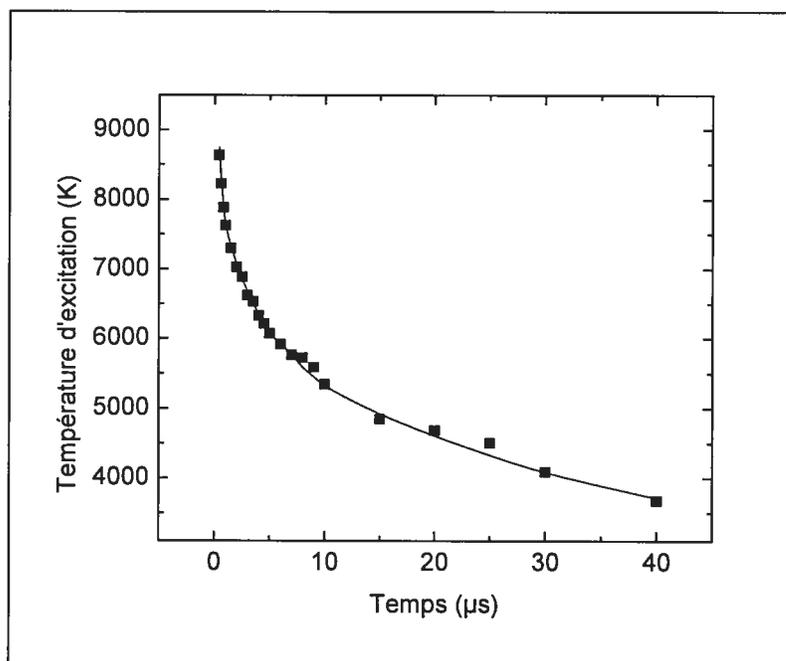


Figure I-4 : Profil temporel de la température d'un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm) pour une fluence de 10 J/cm^2 .

L'apparition successive des trois composantes de l'émission (continuum, raies ioniques et raies neutres) reflète clairement le refroidissement du plasma. Pour mieux le caractériser et pour fixer les ordres de grandeur, des profils temporels expérimentaux de

la température et de la densité électronique sont donnés sur les figures I-4 et I-5, respectivement, pour le même plasma d'aluminium que précédemment. Sur ces courbes, l'instant zéro correspond à la création du plasma. Indiquons d'ores et déjà que la mesure de la température repose sur l'observation de plusieurs raies neutres, alors que celle de la densité fait appel à une raie ionique (en fait, la raie Al II 281.62 nm). Ainsi, la température n'est mesurable qu'à partir de 400 ns environ après l'allumage du plasma. La densité l'est après 50 ns et jusqu'à la disparition de la raie ionique, soit quelques microsecondes tout au plus.

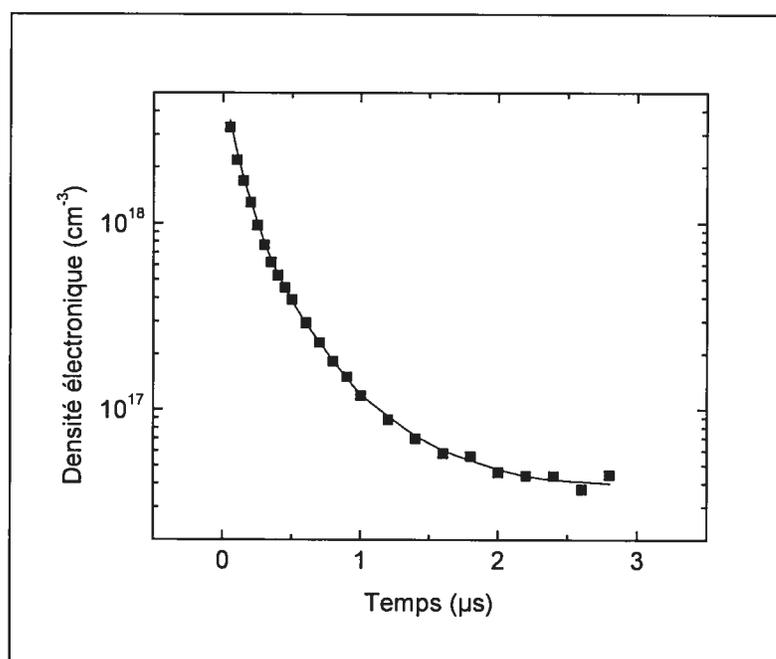


Figure I-5 : Profil temporel de la densité électronique d'un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm) pour une fluence de 10 J/cm^2 .

Ces deux profils temporels donnent des valeurs moyennes typiques de la densité et de la température sur le volume de la plume d'ablation. Ils sont tout à fait représentatifs de ceux rapportés dans la littérature pour la plupart des matériaux ablatés. La température est généralement voisine de 10 000 K pour les mesures effectuées au plus près de l'allumage du plasma, et peut descendre en dessous de 4000 K en fin de vie de la plume. Ses valeurs pouvant varier en fonction des paramètres de l'impulsion laser (voir chapitre II), la nature de la cible et la nature de l'atmosphère (voir la paragraphe

précédent). Il faut noter que le refroidissement du plasma est d'abord très rapide dans les moments suivant sa création avant de considérablement ralentir pour des instants plus longs. Quant à la densité électronique de ces plasmas, elle est très élevée. Elle est habituellement mesurée autour de quelques 10^{18} cm^{-3} au plus tôt et peut chuter de deux ordres de grandeur sur un intervalle de temps compris entre une et quelques microsecondes.

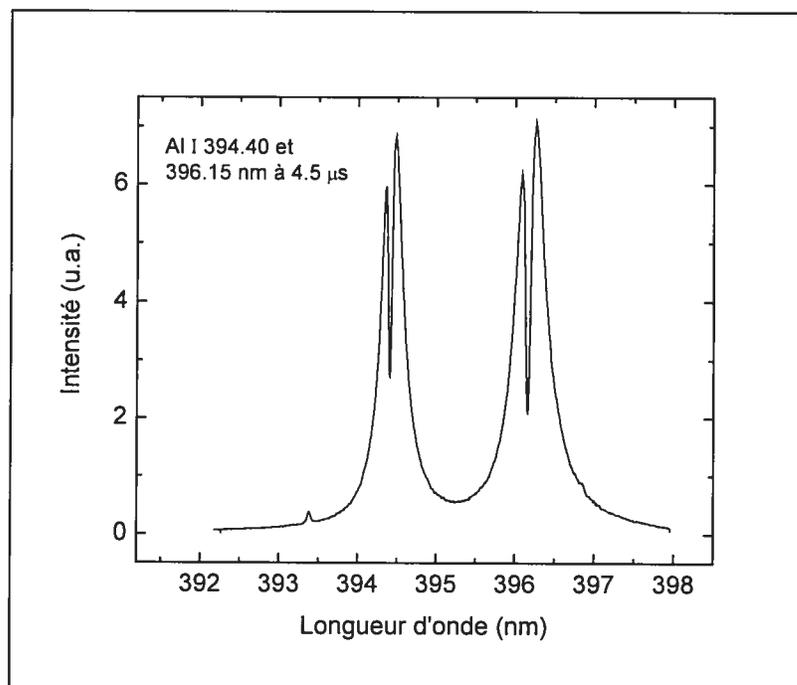


Figure I-6 : Auto-absorption des raies Al I 394.40 et 396.15 nm dans un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm, $F = 10 \text{ J/cm}^2$).

Finalement, terminons cette description de l'émission en signalant une autre propriété remarquable des spectres des plasmas d'ablation : l'auto-absorption de certaines raies. Ce phénomène est dû à la forte densité de matière dans la plume. Un photon, émis par un atome neutre ou un ion à un endroit du plasma, est réabsorbé par un autre atome ou ion de la même espèce à un autre endroit en effectuant la transition inverse. Cette réabsorption est d'autant plus probable que la densité de particules dans le niveau inférieur de la transition est grande. C'est pourquoi les raies liées à un niveau fondamental ou métastable sont les plus susceptibles d'être auto-absorbées. Ce

phénomène peut se traduire sur les spectres par un écrêtement du centre de la raie, la faisant paraître plus large (on pourra, par exemple, consulter les profils de raie obtenus par Hermann *et al.*¹⁴ pour un plasma de titane créé par un laser à excimères XeCl). Mais si l'auto-absorption est très intense, la raie peut carrément apparaître creusée. C'est ce que nous avons observé pour les raies d'aluminium neutres de notre plasma. Un spectre de deux raies, Al I 394.40 et 396.15 nm, toutes deux couplées au niveau fondamental de l'atome, est donné en exemple sur la figure I-6.

I-VI. Hypothèse de l'équilibre thermodynamique local

L'observation de plasmas par spectroscopie d'émission est non intrusive et permet d'effectuer des mesures aussi bien qualitatives que quantitatives. Cependant, pour relier l'intensité du rayonnement émis aux différents paramètres du milieu étudié, il est impératif, la plupart du temps, que ce dernier remplisse certaines exigences ou que certaines hypothèses plus ou moins contraignantes soient appliquées. Une des suppositions les plus fréquentes est la condition d'équilibre thermodynamique local (ETL). Dans le cas des plasmas d'ablation, cette hypothèse s'avère incontournable pour la détermination de la température. Dans ce paragraphe, nous définissons la condition de l'ETL et ses implications pour le plasma.

I-VI-1. L'équilibre thermodynamique

Un gaz ou un plasma a atteint l'équilibre thermodynamique lorsqu'il y a statistiquement équipartition de l'énergie entre toutes les espèces le constituant, c'est-à-dire lorsque, entre autres, l'énergie cinétique moyenne de chaque type de particules du milieu est la même. En outre, d'autres caractéristiques doivent être observées.

L'échange d'énergie entre particules de même type ou d'espèces différentes est réalisé par les collisions élastiques et inélastiques se produisant dans le milieu. Il est important que ces collisions aient lieu en assez grand nombre, non seulement pour assurer l'équipartition, mais aussi pour que chaque processus de base induit par les collisions inélastiques soit contre-balancé par son inverse. Par exemple, l'ionisation par la recombinaison, l'excitation par la désexcitation, l'émission de photon par l'absorption, etc. Cette compensation de chaque phénomène de base est appelée *micro-réversibilité des processus élémentaires* et constitue une condition pour l'existence de l'équilibre thermodynamique.

À l'équilibre, le milieu se trouve dans un état stationnaire et ne présente aucun gradient de température ni de densité. La micro-réversibilité se traduit par un ensemble de lois statistiques ne dépendant que d'une grandeur scalaire, la température T , proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des particules

L'équilibre thermodynamique est donc, littéralement, un équilibre dynamique défini de manière statistique par la température. Ses principales lois sont résumées ci-dessous.

a) Loi de Maxwell

Elle décrit la redistribution de l'énergie cinétique lors des collisions élastiques entre particules de la même espèce et donne leur population en fonction de leur vitesse pour une température donnée. À l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire dans un milieu homogène et stationnaire, la fonction de distribution des vitesses des particules d'une espèce s donnée est la fonction de distribution maxwellienne $f_s(\mathbf{v})$. Cette fonction est définie de telle sorte que $f_s(\mathbf{v}) \cdot d^3v$ est le nombre de particules dont la vitesse est comprise dans le volume d^3v de l'espace des phases autour de \mathbf{v} . De plus, la densité (volumique) totale n_s des particules s , quelle que soit leur vitesse, est définie par $n_s = \int f_s(\mathbf{v}) d^3v$.

L'expression de la loi de Maxwell est la suivante :

$$f_s(\mathbf{v}) = n_s \left(\frac{m_s}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_s v^2}{2k_B T} \right) \quad (\text{I-2})$$

avec m_s la masse des particules s et k_B la constante de Boltzmann. On voit que $f_s(\mathbf{v})$ est l'expression d'une gaussienne isotrope puisqu'elle ne dépend que du carré du module de la vitesse. De plus, l'équation I-2 fournit la définition statistique de la température en

tant qu'écart-type de la fonction de distribution (T est la largeur à mi-hauteur de la gaussienne).

Le calcul de l'énergie cinétique moyenne $\overline{E_c} = \frac{1}{2} m_s \overline{v^2}$ (où $\overline{v^2}$ est la moyenne du carré de la vitesse) à partir de la fonction de distribution maxwellienne aboutit à la relation liant énergie et température :

$$\frac{3}{2} k_B T = \overline{E_c} \quad (\text{I-3})$$

b) Loi de Boltzmann

Pour un type d'atomes neutres ou d'ions du plasma, l'équilibre entre l'excitation et la désexcitation par collision entre deux niveaux d'énergie interne est décrit par la loi de Boltzmann. Elle donne, en fonction de la température, le rapport des densités n_m et n_n de particules sur des niveaux d'excitation respectifs m et n :

$$\frac{n_m}{n_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left(-\frac{E_m - E_n}{k_B T}\right) \quad (\text{I-4})$$

où g_m et g_n sont les poids statistiques de ces deux niveaux, et E_m et E_n sont leurs énergies.

Cette relation peut être réécrite en introduisant la densité totale n d'atomes du type considéré, quel que soit leur état d'excitation :

$$\frac{n_m}{n} = \frac{g_m}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{I-5})$$

avec $U(T) = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$ la fonction de partition de l'espèce considérée.

La loi de Boltzmann s'applique à des particules dont les fonctions de distribution sont maxwelliennes. Elle n'est valable que si la loi de Maxwell est vérifiée.

c) Loi de Saha

La loi de Saha régit l'équilibre entre l'ionisation par collision et la recombinaison à trois corps. Dans sa forme générale, elle donne le rapport des densités de particules d'une espèce chimique donnée entre deux états d'ionisation voisins, quel que soit leur

état d'excitation. Pour nos plasmas, nous ne considérons que des atomes neutres et des ions simplement chargés. Ainsi, en notant respectivement n_a et n_i leur densité totale, la loi de Saha s'écrit :

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{2 U_i(T)}{U_a(T)} \left(\frac{2 \pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E}{k_B T} \right) \quad (\text{I-6})$$

avec n_e la densité électronique, 2 le poids statistique associé à l'électron, U_a et U_i respectivement les fonctions de partition des neutres et des ions, m_e la masse de l'électron, h la constante de Planck, E_i le potentiel d'ionisation de l'atome neutre de l'espèce prise en compte, et ΔE l'abaissement de ce potentiel dû aux interactions coulombiennes.¹⁵

La loi de Saha peut être reformulée pour un niveau d'excitation donné p de l'atome neutre, d'énergie $E_{a,p}$, de poids statistique $g_{a,p}$ et dont la densité est $n_{a,p}$:

$$\frac{n_i n_e}{n_{a,p}} = \frac{2 U_i(T)}{g_{a,p}} \left(\frac{2 \pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i - E_{a,p} - \Delta E}{k_B T} \right) \quad (\text{I-7})$$

De la même manière, la loi peut tout aussi bien être écrite pour un niveau d'excitation ionique particulier q . Ou bien encore plus spécifiquement entre un niveau neutre p et un niveau ionique q , les fonctions de partition étant remplacées par les poids statistiques et le potentiel d'ionisation corrigé par l'énergie des niveaux considérés.

Comme la loi de Boltzmann, la loi de Saha repose entièrement sur l'équilibre de Maxwell. Ce dernier peut être valide sans que les autres soient établis, mais sans fonction de distribution maxwellienne il ne peut y avoir ni équilibre de Boltzmann, ni de Saha. De plus, d'après l'écriture de la loi de Saha, l'on voit explicitement que l'équilibre entre l'ionisation collisionnelle et la recombinaison à trois corps ne prend en compte que les collisions électron-lourd et néglige complètement les collisions lourd-lourd. Effectivement, pour les processus inélastiques, les premières dominant complètement les secondes, que ce soit pour l'ionisation (Saha) ou pour l'excitation (Boltzmann).^{16,17}

Remarquons encore que la loi de Saha englobe celle de Boltzmann. Considérons deux niveaux d'excitation m et n au sein d'un même état d'ionisation, ces états particuliers étant en équilibre de Saha avec les électrons tel qu'exprimé par l'équation I-7. Si l'on écrit cette expression pour chacun des deux niveaux et que l'on effectue le rapport des

deux équations obtenues, nous retrouvons alors simplement la loi de Boltzmann sous la forme I-4. Deux niveaux en équilibre de Saha avec les électrons sont donc en équilibre de Boltzmann entre eux. Dit autrement, la loi de Saha contient plus d'informations que la loi de Boltzmann car, en plus d'associer entre elles les densités d'états d'excitation d'une espèce dans un niveau d'ionisation donnée, elle associe ces états avec la densité électronique. On dit que les équilibres de Boltzmann et de Saha sont coopératifs et l'on voit clairement apparaître une hiérarchisation entre les différentes lois de l'équilibre thermodynamique :^{18,19} la loi de Saha contient celle de Boltzmann et toutes deux s'appuient directement sur la loi de Maxwell qui est la relation la plus fondamentale de l'équilibre thermodynamique.

d) Loi de Planck

La loi de Planck décrit l'équilibre entre la matière et le rayonnement. Dans un milieu à l'équilibre thermodynamique des particules sont excitées ou ionisées par absorption de photons et ces processus sont contrebalancés par des désexcitations et des recombinaisons radiatives. Dans un tel milieu, la puissance $B_\lambda(T)$ émise par unité de volume et d'angle solide est donnée par la loi de rayonnement du corps noir (loi de Planck) :

$$B_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (I-8)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. D'après cette loi, pour une longueur d'onde donnée, la puissance émise ne dépend que de la température.

Dans la hiérarchie des lois de l'équilibre thermodynamique, la relation de Planck apparaît coopérative avec les relations de Boltzmann et Saha. D'un côté, en effet, les particules matérielles du milieu sont plongées dans le rayonnement et subissent des excitations et des ionisations par absorption de photons ainsi que des désexcitations par émission stimulée et spontanée. De l'autre côté, il ne peut y avoir d'interaction entre les photons eux-mêmes et ils doivent utiliser les particules matérielles comme relais pour assurer la redistribution de leur énergie. Ceci s'effectue au travers des phénomènes cités ci-dessus auxquels il faut ajouter les recombinaisons radiatives.

I-VI-2. Définition de l'équilibre thermodynamique local

Pour tout plasma de laboratoire, l'équilibre thermodynamique, tel que décrit ci-dessus, n'est jamais atteint. D'une part, des gradients de température et/ou de densité y sont toujours présents à des degrés divers. En effet, il s'agit de plasmas de dimensions réduites, confinés par une interface, créés et entretenus (éventuellement) par une source externe d'énergie. D'autre part, l'équilibre entre la matière et le rayonnement n'est jamais réalisé. Il imposerait au milieu de rayonner comme un corps noir, or un plasma de laboratoire est une entité qui émet et absorbe le rayonnement de manière sélective. Pour la plupart des longueurs d'onde le milieu est optiquement mince, c'est-à-dire qu'il ne réabsorbe pas le rayonnement et le laisse s'échapper librement. Pour certaines autres, il peut être optiquement épais. C'est le phénomène d'auto-absorption, qui peut être important dans les plasmas d'ablation. Dans tous les cas, la loi de Planck n'est pas respectée et le plasma n'est pas en état d'équilibre thermodynamique complet.

Toutefois, pour certains plasmas de laboratoire, il est possible de considérer un volume suffisamment petit pour que les gradients y soient négligeables. Dans ce volume, si les interactions sont nombreuses, la loi de Maxwell devrait assez facilement être respectée, les collisions élastiques étant très efficaces pour redistribuer l'énergie entre particules de la même espèce.²⁰ Si la fréquence de collision électron-lourd est suffisamment grande, on peut de plus envisager que l'équipartition de l'énergie entre les espèces soit assurée. Sur cette base, les équilibres de Boltzmann et de Saha peuvent aussi s'établir malgré l'absence d'équilibre matière-rayonnement et le fait que la micro-réversibilité ne soit pas absolument satisfaite. Pour cela, il faut que les collisions électron-lourd soit prépondérantes devant les processus radiatifs afin que le dépeuplement de niveaux d'excitation ou d'ionisation par émission de photon soit contre-balancé par un surplus d'excitation et d'ionisation par collision. On appelle ce phénomène la *compensation impropre*.

Si toutes ces conditions sont remplies, on peut considérer que le plasma est *localement* à l'équilibre thermodynamique. Insistons sur le fait que cette définition de l'équilibre thermodynamique local repose sur l'importance des collisions au sein du plasma et plus particulièrement sur leur prédominance devant les phénomènes radiatifs.

Dans les plasmas ayant atteint l'ETL, toutes les lois de l'équilibre thermodynamique relatives aux collisions citées plus haut (Maxwell, Boltzmann et Saha) restent applicables. Seule la loi de Planck n'est plus valide. De plus, l'équipartition de l'énergie assure que le système soit encore décrit par la valeur de la température telle que définie statistiquement par la loi de Maxwell (relations I-2 et I-3).

I-VI-3. Plasma d'ablation et équilibre thermodynamique local

Dans les plasmas de laboratoire, produits par des champs électromagnétiques, les électrons sont le moteur de la décharge. Ce sont eux, beaucoup plus mobiles que les ions, qui absorbent l'énergie électromagnétique délivrée par la source externe et la redistribuent aux particules lourdes via les collisions (élastiques et inélastiques). Ainsi, on a tendance à penser qu'une densité électronique importante implique que le taux de collisions électron-lourd soit élevé et que l'équipartition de l'énergie soit plus à même d'être réalisée. C'est pourquoi les plasmas d'ablation sont, la plupart du temps, considérés à l'ETL. Si cette hypothèse semble *a priori* justifiable, elle s'avère surtout indispensable lors de l'interprétation de plusieurs diagnostics.

Différents critères ont été élaborés pour déterminer la valeur minimale de la densité électronique au-delà de laquelle un plasma pourrait être considéré à l'ETL. Ils découlent de considérations sur la prédominance des processus collisionnels sur les phénomènes radiatifs, ce qui est la condition *sine qua non* de l'établissement de l'équilibre. Un des plus connus est le critère proposé par Griem²¹ dans le cas de plasmas stationnaires. Établi pour des atomes ou des ions hydrogénoïdes, il suppose que le taux de dépeuplement par collision des niveaux d'énergie est dix fois plus grand que leur taux de dépeuplement radiatif. Il donne pour chaque niveau d'énergie la densité électronique nécessaire pour que cet état et ceux d'énergie supérieure soient en ETL (si les niveaux inférieurs ne sont pas en équilibre, on parle alors d'ETL partiel). Cependant, les espèces de nos plasmas d'ablation n'étant pas hydrogénoïdes, ce critère est mal adapté pour estimer leur condition d'équilibre. Habituellement, un critère plus approximatif dans sa détermination, dans le sens où il ne tient pas compte de toutes les transitions peuplant un

niveau particulier, est employé pour les plumes d'ablation. Il s'agit de celui de McWhirter.²² Considérant que le milieu est stationnaire ou qu'il varie suffisamment lentement pour que les distributions de densités de population puissent s'ajuster, il suppose lui aussi que le dépeuplement par collision est dix fois plus important que le dépeuplement radiatif. L'expression obtenue est la suivante :

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} (\Delta E)^3 \quad (\text{I-9})$$

où n_e est donnée en cm^{-3} , T_e (K) est la température électronique (c'est-à-dire la température du plasma à l'ETL) et ΔE (eV) la transition électronique la plus importante considérée en termes d'énergie.

Au cours de notre étude, la plus grande transition que nous ayons observée correspond à la raie Al II 281.62 nm (utilisée pour la mesure de n_e) et représente un écart d'énergie d'environ 4.5 eV. Pour une température comprise entre 4000 et 10 000 K, la densité électronique minimale que le plasma doit présenter d'après le critère de McWhirter est alors comprise entre 9.2×10^{15} et $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Or, comme on peut le voir sur la figure I-5, la valeur de n_e est toujours supérieure au plus grand de ces deux seuils, au moins jusqu'au moment où l'on ne peut plus déterminer n_e , soit 2 à 3 μs (c'est-à-dire pour des instants où la température mesurée est inférieure à 10 000 K). Ainsi, la plume d'ablation devrait être en état d'ETL selon ce critère.

Dans la majorité des publications, l'hypothèse que le plasma a atteint l'équilibre repose sur la simple mesure de la densité électronique et le critère de McWhirter (voir par exemple Sabsabi et Cielo,²³ Aguilera et Aragón,²⁴ Lu *et al.*,²⁵ ou encore certains de nos travaux^{26,27}). Il arrive même qu'aucune justification ne soit donnée (voir Lee *et al.*²⁸ ou Barbini *et al.*²⁹ par exemple). Il est toutefois important de signaler que les critères de l'ETL ne sont en aucun cas une preuve que l'équilibre est obtenu. Tout au plus, nous renseignent-ils sur l'importance des collisions électroniques dans la plume. D'ailleurs, d'après McWhirter lui-même,²² le fait que ce test soit satisfait est *une condition nécessaire mais non suffisante pour que l'ETL soit atteint*. De plus, ces critères ont été établis pour des plasmas stationnaires ou quasi-stationnaires. Dans le cas des plumes d'ablation, cela signifie que les temps caractéristiques associés aux collisions électroniques doivent être plus courts que le temps caractéristique d'expansion du plasma. Or, *a priori*, rien ne porte à croire que cela soit le cas.

Pourtant, aussi importante que soit l'hypothèse de l'ETL, assez peu d'études y ont été consacrées dans le cadre des plasmas d'ablation. Voilà pourquoi une partie de nos travaux a constitué à tester la validité de l'ETL pour ces plasmas. Ces résultats ainsi qu'une discussion plus poussée sur la condition d'équilibre sont présentés au chapitre III.

I-VII. Diagnostics employés pour l'étude de la plume d'ablation

Nous nous intéressons à présent à la détermination des deux paramètres capitaux caractérisant un plasma : sa température et sa densité électronique. Les deux diagnostics que nous avons mis en œuvre pour l'étude de notre plasma d'aluminium reposent sur des techniques de spectroscopie d'émission. Elles découlent donc de l'observation de la lumière rayonnée par toute ou partie de la plume d'ablation selon le type de mesure que l'on désire effectuer (voir les chapitres suivants). Néanmoins, pour le moment, nous ne considérons pas le problème de collection et de résolution spectrale de la lumière et présentons simplement les méthodes d'analyse des mesures d'intensité.

I-VII-1. Diagramme de Boltzmann

Au paragraphe précédent, nous avons vu que le concept de température du plasma n'est valide que si l'état d'équilibre thermodynamique local est atteint. La température est alors reliée à l'énergie cinétique moyenne des particules du milieu, cette valeur étant la même pour toutes les espèces. Si l'équipartition de l'énergie n'est pas réalisée et que le plasma est hors équilibre, la notion de température peut être encore employée pour une espèce particulière à la condition que sa fonction de distribution reste maxwellienne. Dans ce cas, le terme de température est rattaché à la distribution en énergie des

particules par la loi de Maxwell (cf. équation I-2) et l'on parle de température électronique, de température ionique ou encore, de température des neutres.

Que l'équilibre soit atteint ou pas, on peut tout de même concevoir que le plasma finit par atteindre un état stationnaire. (Dans le cas de plasmas transitoires, comme les plasmas d'ablation, on peut décrire leur évolution temporelle comme une succession d'états stationnaires sur des intervalles de temps très petits devant les temps caractéristiques d'expansion de la plume.) Pour un tel état, à l'aide des lois de l'ETL, on peut alors attribuer une certaine température à chacun des couples de phénomènes élémentaires (excitation-déexcitation, ionisation-recombinaison, etc.). Suivant ce principe et grâce à la loi de Boltzmann, on associe une température, dite *température d'excitation*, aux intensités des raies atomiques (neutres ou ioniques) observées expérimentalement. Cette technique, appelée méthode du diagramme de Boltzmann, s'appuie sur l'idée que la déexcitation radiative des niveaux d'énergie reflète leur peuplement par le jeu des collisions. Ici, le terme de température est employé de manière abusive car il n'est plus rattaché à une agitation thermique, mais simplement à des intensités de raies. En réalité, la température d'excitation n'a aucune signification physique, si ce n'est d'être potentiellement *la* température du plasma lorsque celui-ci est à l'équilibre. L'hypothèse de l'ETL est donc primordiale pour mesurer la température par cette méthode.

L'intensité d'une raie I_{mn} , correspondant à une transition atomique d'un niveau supérieur m vers un niveau n , est liée à la densité n_m de particules émettrices excitées sur le niveau m par la relation :

$$I_{mn} = A_{mn} n_m h \nu_{mn} = A_{mn} n_m h \frac{c}{\lambda_{mn}} \quad (\text{I-10})$$

avec A_{mn} la probabilité de transition du niveau m vers le niveau n , ν_{mn} et λ_{mn} respectivement la fréquence et la longueur d'onde de la raie spectrale. En exprimant n_m par la loi de Boltzmann telle que donnée par la relation (I-5) et en prenant le logarithme de l'expression obtenue, on aboutit à :

$$\ln \left(\frac{I_{mn} \lambda_{mn}}{A_{mn} g_m} \right) = - \frac{E_m}{k_B T_{ex}} + K \quad (\text{I-11})$$

où T_{ex} est la température d'excitation et $K = \ln\left(\frac{hc}{U(T_{\text{ex}})} \frac{n(T_{\text{ex}})}{U(T_{\text{ex}})}\right)$ une constante pour une température donnée. À partir de la mesure des intensités relatives de plusieurs raies émises par une même espèce de particules, le principe de la méthode du diagramme de Boltzmann consiste à tracer les divers $\ln\left(\frac{I_{mn} \lambda_{mn}}{A_{mn} g_m}\right)$ en fonction des E_m correspondants. Ainsi, d'après l'équation (I-11), on obtient une droite dont la pente $p = -1/k_B T_{\text{ex}}$ donne directement la valeur de la température d'excitation.

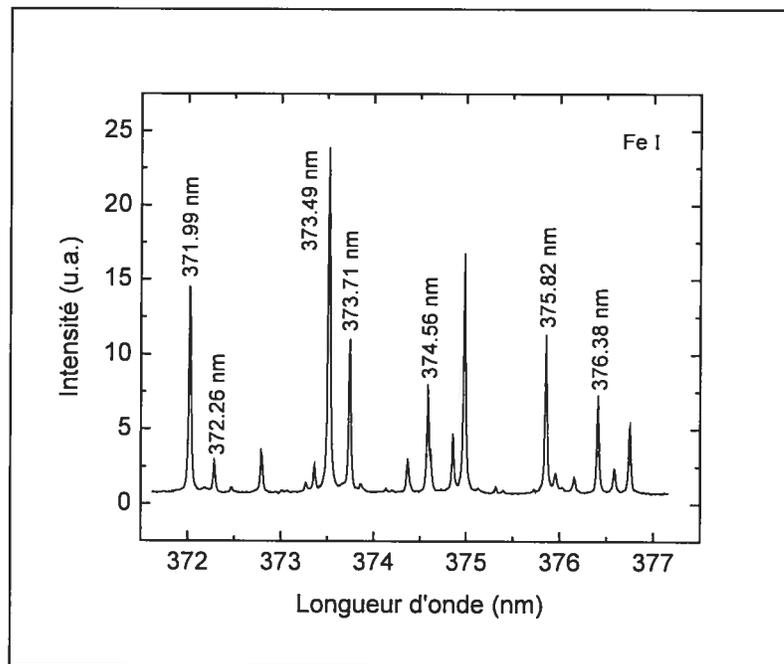


Figure I-7 : Spectre du fer neutre utilisé au cours de notre étude pour tracer un diagramme de Boltzmann ; d'après les travaux de Sabsabi et Cielo.²³

En nous inspirant du travail de Sabsabi et Cielo,²³ nous avons utilisé les mêmes transitions que ces auteurs. Il s'agit de sept raies du fer atomique neutre, élément présent à l'état de trace dans le plasma d'aluminium. Pour notre part, les tirs ont été effectués sur des cibles d'aluminium pouvant contenir jusqu'à 0.65 % de fer. Cette faible quantité d'impuretés ne modifie pas les propriétés de la plume qui peut être considérée comme un plasma d'aluminium pur. Par contre, l'utilisation de ces raies s'avère plus pratique

que celle de l'aluminium. En premier lieu, la faible concentration de cet élément limite considérablement le risque d'auto-absorption, alors que les raies neutres d'aluminium que nous avons observées sont toutes sujettes à ce phénomène, les rendant inexploitable. De plus, le fer a la particularité de posséder un très grand nombre de transitions émettant dans le domaine UV-visible, ce qui facilite le choix d'une fenêtre spectrale intéressante. Les sept raies retenues sont réparties entre 370.56 et 376.38 nm (voir l'annexe I pour leurs données spectroscopiques complètes). Ce faible écart permet de les observer simultanément sur une même plage spectrale définie par le système de détection. Ainsi, la prise de donnée est grandement simplifiée.

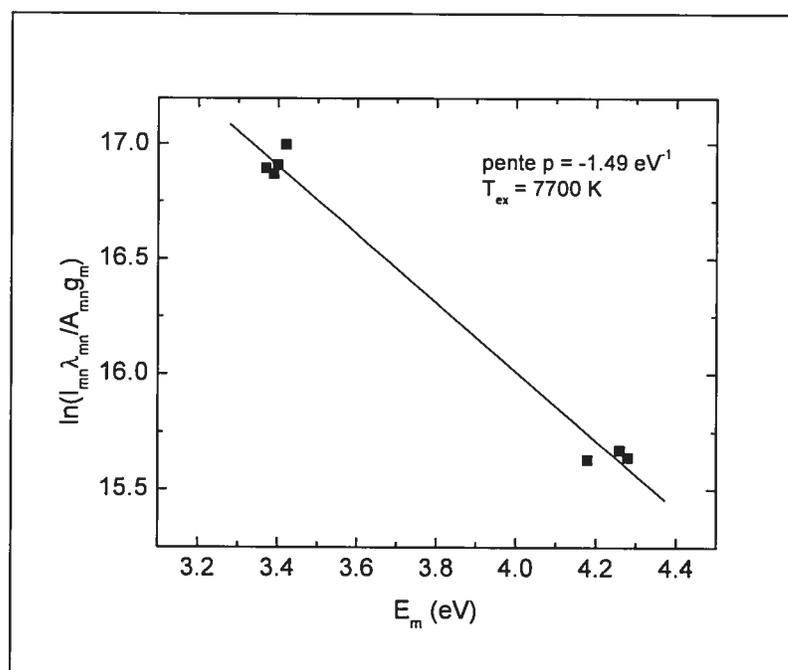


Figure I-8 : Exemple d'un diagramme de Boltzmann pour un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm) avec une fluence de 10 J/cm^2 . Le diagramme est tracé à partir des sept raies du fer présentées sur la figure I-7.

À titre d'illustration, un spectre des sept raies du fer est reporté sur la figure I-7. Comme pour les exemples précédents, ce spectre a été enregistré à partir de l'observation d'un plasma d'aluminium créé par un laser à excimères XeCl, pour une fluence de 10 J/cm^2 . Le temps d'observation est de $1 \mu\text{s}$ après la création du plasma. Le diagramme de Boltzmann tiré directement de ce spectre est tracé sur la figure I-8 et

donne une température d'excitation de 7900 K. On notera que les sept raies se répartissent en deux groupes de points, autour de 3.35 et de 4.25 eV, ce qui ne permet pas de vérifier la linéarité du diagramme de Boltzmann. Nous reviendrons sur ce point au chapitre III.

L'incertitude sur la mesure de la température provient principalement de la propagation des erreurs sur la mesure des intensités des raies et sur la valeur publiée de la probabilité d'émission spontanée de chaque transition. L'erreur sur cette dernière est estimée à 10 % (voir annexe I). L'erreur sur les intensités est, quant à elle, de l'ordre de 20 % et augmente légèrement avec le retard entre la mesure et la création du plasma. Globalement, nous avons estimé que l'incertitude sur la température d'excitation est comprise entre 10 et 20 %.

I-VII-2. Élargissement de raie par effet Stark

L'effet Stark est une levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie d'un atome lorsqu'il est plongé dans un champ électrique, par exemple un champ extérieur appliqué au milieu. Il se traduit par la scission d'un niveau initial en plusieurs niveaux discrets dont l'écart en énergie dépend de l'intensité du champ électrique. C'est écart est fixe si le champ est stationnaire.

Au sein d'un plasma, une particule émettrice (atome neutre ou ionisé) est perturbée par le champ électrique produit par les particules chargées qui l'entourent. Du fait du mouvement des électrons et des ions par rapport à l'émetteur, ce champ fluctue au cours du temps autour d'une valeur moyenne. Ceci a pour effet de donner une certaine épaisseur aux niveaux discrets, au point qu'ils se recouvrent. L'effet Stark se traduit alors par un élargissement du niveau initial.

Sur un spectre d'émission, l'étalement des niveaux d'énergie d'une transition induit un élargissement de la raie correspondante, parfois accompagné d'un décalage de la position de son maximum par rapport à sa longueur d'onde nominale. L'effet Stark confère à la raie un profil lorentzien. Dans le cas où les émetteurs sont des atomes neutres ou ionisés une seule fois et non-hydrogénoïdes, Bekefi *et al.*³⁰ donnent deux

expressions reliant l'élargissement à mi-hauteur $\Delta\lambda_{1/2}$ et le décalage $\Delta\lambda_{\text{décalage}}$ de la raie à la densité électronique n_e :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \frac{n_e}{10^{16}} + 3.5A \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{1/4} (1 - CN_D^{-1/3}) w \frac{n_e}{10^{16}} \quad (\text{I-12})$$

$$\Delta\lambda_{\text{décalage}} = D \frac{n_e}{10^{16}} \pm 2A \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{1/4} (1 - CN_D^{-1/3}) w \frac{n_e}{10^{16}} \quad (\text{I-13})$$

$\Delta\lambda_{1/2}$ et $\Delta\lambda_{\text{décalage}}$ sont exprimés en Å et n_e est donnée en cm^{-3} . N_D est le nombre d'électrons compris dans la sphère de Debye et C un coefficient valant 3/4 dans le cas d'une raie neutre et 1.2 pour une raie ionique. Les paramètres w , A et D sont indépendants de la densité électronique et ne varient que très peu avec la température. Leurs valeurs, tabulées par Griem³¹, varient de moins d'un facteur 2 entre 2500 et 20 000 K.

D'après les équations I-12 et I-13, il est possible de déterminer la densité électronique du plasma à partir de la mesure de l'élargissement ou du décalage par effet Stark sur une raie choisie avec soin. Notons toutefois, qu'en pratique, on se contente d'utiliser l'élargissement de la raie sans s'intéresser au décalage. En effet, comme l'indiquent Bekefi *et al.*,³⁰ les paramètres D sont généralement moins bien connus que les paramètres w et l'amplitude du décalage est moins importante que celle de l'élargissement, ce qui rend la mesure plus imprécise.

Les électrons se déplaçant beaucoup plus vite que les ions, ces deux espèces n'agissent pas de la même façon sur la particule émettrice. La composante du champ due aux électrons varie très rapidement par rapport à la durée de l'émission (approximation des impacts), alors que les ions induisent une composante qui fluctue lentement (approximation quasi-statique). Dans le cas des atomes neutres ou ionisés une fois (non-hydrogénoïdes), l'effet Stark est principalement dû à la perturbation causée par les électrons.^{30,32} Le premier terme de droite de l'équation I-12 représente leur effet majoritaire et le second terme, représentant l'influence des ions, est un terme correctif. Il peut souvent être négligé et, dans ce cas, l'équation I-12 se réécrit simplement :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \frac{n_e}{10^{16}} \quad (\text{I-14})$$

Dans notre étude, nous avons choisi la raie Al II 281.62 nm de l'aluminium ionisé une fois pour déterminer la densité électronique. Ses caractéristiques spectroscopiques sont données en annexe I. Cette raie a déjà été utilisée par Sabsabi et Cielo²³ qui ont estimé l'importance relative de la contribution des ions à son élargissement par rapport à celle des électrons. Pour cela, ils se sont placés dans les conditions typiques d'un plasma d'ablation ($T \approx 8000$ K, $n_e \approx 10^{17}$ cm⁻³) et ont utilisé les valeurs de A et w données par Griem.³¹ L'effet des ions compte alors pour moins de 2 % de l'élargissement total et peut être effectivement négligé. Ceci permet donc d'utiliser l'équation I-14 pour déterminer la densité. Afin d'obtenir la valeur de w correspondant à notre situation, nous aurions pu interpoler les données de Griem sur notre plage réduite de températures d'intérêt (entre 4000 et 10 000 K). Cependant, nous avons préféré utiliser la valeur déterminée par Colón *et al.*³³ à 10 500 K dans des conditions similaires aux nôtres, car il s'agit d'une valeur expérimentale et elle est plus récente que celle fournie par Griem. Vu la faible variation de w avec T, nous avons utilisé cette valeur sur toute notre gamme de température.

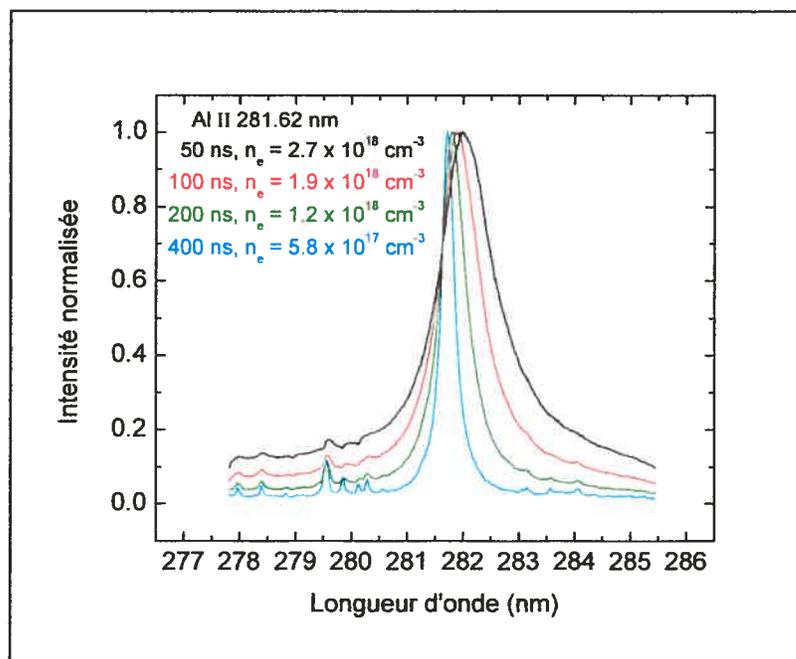


Figure 1-9 : Élargissement et décalage par effet Stark de la raie Al II 281.62 nm, présentée à quatre instants différents (50, 100, 200 et 400 ns), pour un plasma d'ablation d'aluminium créé dans l'air par un laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm) pour une fluence de 10 J/cm².

En guise d'exemple, la figure I-9 montre à nouveau l'évolution temporelle de la raie Al II 281.62 nm pour le même plasma que celui de la figure I-3, mais avec normalisation de l'intensité. On remarque distinctement qu'aux instants les plus proches de la création du plasma les amplitudes de l'élargissement et du décalage de la raie sont maximum. Puis, au fur et à mesure que la densité électronique diminue, la raie s'amincit et la position de son maximum se déplace vers sa valeur nominale.

Pour employer correctement l'effet Stark comme moyen de diagnostic, il est nécessaire d'observer des raies correctement résolues par le système de détection. Ceci est le cas de la raie Al II 281.62 nm, comme on peut le voir sur les spectres présentés sur la figure I-9. Il faut, de plus, s'assurer que les autres causes d'élargissement de raie conduisant à un profil lorentzien soient négligeables si l'on veut isoler l'effet Stark. Ces mécanismes sont l'élargissement naturel de la raie, qui peut être toujours ignoré car très faible, et les effet de pression. Dans nos conditions, ces derniers sont eux aussi insignifiants. En effet, l'élargissement de résonance n'apparaît pas pour la raie Al II 281.62 nm et Colón *et al.*³³ ont montré que l'élargissement de Van der Waals était négligeable.

Il nous reste alors à prendre en compte l'élargissement de raie par effet Doppler dû aux mouvements des particules émettrices dans le plasma et qui, contrairement aux effets précédents, se caractérise par un profil de raie gaussien. Grâce à cette particularité, l'élargissement Doppler peut coexister avec l'élargissement Stark sans être gênant tant que l'on peut déconvoluer les fonctions lorentzienne et gaussienne du profil de raie. Toutefois, pour nos plasmas d'ablation, l'effet Doppler est lui aussi négligeable devant l'effet Stark comme l'indiquent Colón *et al.*³³ On peut facilement s'en convaincre en estimant l'élargissement Doppler à mi-hauteur $\Delta\lambda_D$ (Å) pour la raie ionique de l'aluminium grâce à la relation suivante (voir par exemple la référence³⁰) :

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{I-15})$$

avec M la masse atomique de l'émetteur ($M = 27$ pour l'aluminium) et λ la longueur d'onde de la raie observée (ici $\lambda = 2816.2$ Å). Dans l'exemple du plasma d'aluminium créé par le laser XeCl, la figure I-4 donne une température d'environ 9000 K à 400 ns (premier instant où la température est mesurable) et de 7000 K à 2.8 μ s (dernier instant

où la raie de Al II est visible). Ceci conduit à des élargissement Doppler respectifs de 0.004 nm et 0.003 nm. En comparaison, la largeur à mi-hauteur de la raie (FWHM) mesurée sur les spectres est de 0.2 nm à 400 ns (correspondant à $n_e = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) et de 0.02 nm à 2.8 μs (pour $n_e = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), indiquant que la cause dominante d'élargissement n'est pas l'effet Doppler. De plus, sur nos spectres, l'interpolation numérique de la raie Al II 281.62 nm par un profil de Voigt (convolution des profils lorentzien et gaussien) confirme que la composante Doppler est tout à fait infime devant la composante Stark.

Précisons également que la raie Al II 281.62 nm est peu susceptible d'être élargie par auto-absorption car la transition n'est pas liée à un niveau métastable ni au fondamental, mais plutôt à un niveau d'assez haute énergie (7.42 eV³⁴) et moins susceptible d'être très peuplé. On peut d'ailleurs calculer son coefficient d'absorption et vérifier qu'il est insignifiant.³⁵ Finalement, l'effet Stark étant l'unique cause d'élargissement physique à considérer, seul l'élargissement d'appareil reste à déconvoluer des profils de raie observés. Pour notre système d'acquisition, celui-ci est très proche d'un profil lorentzien. L'élargissement par effet Stark est donc simplement obtenu en soustrayant la largeur de la fonction d'appareil de la largeur à mi-hauteur mesurée.

La mesure de la densité électronique par observation de l'élargissement de raie par effet Stark est une technique peu dépendante d'une hypothèse particulière. La théorie des perturbations, l'approximation quasi-statique et celle des impacts, sur lesquelles se sont appuyés Griem^{32,36} et Bekefi *et al.*,³⁰ ont depuis longtemps été éprouvées. De plus, le paramètre w apparaissant dans l'expression de la densité ne dépend que très faiblement de la température. En fait, seule la connaissance de l'ordre de grandeur de la température suffit pour déterminer w et pour appliquer ce diagnostic. Ceci rend donc cette technique très peu dépendante de la condition d'ETL et, par conséquent, relativement fiable. Finalement, nous venons de voir que, dans nos conditions, les autres mécanismes d'élargissement étaient négligeables et ne constituaient pas une source d'erreur pour la mesure de la densité. D'après Bekefi *et al.*, ce diagnostic est adapté pour des plasmas dans la gamme de densité $10^{15} \leq n_e \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (pour des raies d'atome neutre ou ionisé une seule fois). Toujours d'après ces mêmes auteurs, l'incertitude

associée à la détermination de la densité électronique par cette méthode et d'environ 20-30 %.

I-VIII. Références

- 1 G. M. Weyl, « Physics of Laser-Induced Breakdown: An Update », in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, édité par L. J. Radziemski et D. A. Cremers, Marcel Dekker, New York, 1989, Chap. 1, p. 1.
- 2 M. von Allmen et A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials*, 2nde édition mise à jour, Springer-Verlag, Berlin, 1998, Chap. 2, p. 5.
- 3 S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot and M. Sabsabi, *Fluid Modeling of the Laser Ablation Depth as a Function of the Pulse Duration for Conductors*, Physical Review E **66**(6), 066415 (2002).
- 4 B. Le Drogoff, F. Vidal, S. Laville, T. W. Johnston, M. Chaker, O. Barthélemy, J. Margot et M. Sabsabi, *Laser Ablated Volume and Depth as a Function of the Pulse Duration in Aluminum Targets*, Applied Optics **44**(2), sous presse (janvier 2005).
- 5 S. Laville, *Modélisation des plasmas produits par laser dans le contexte de la technique d'analyse multi-élémentaire de matériaux solides*, thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec (2003).
- 6 B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, *Femtosecond, Picosecond and Nanosecond Laser Ablation of Solids*, Applied Physics A **63**(2), 109-115 (1996).
- 7 D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten et J. Bialkowski, *Laser-Solid Interaction in the Femtosecond Time Regime*, Applied Surface Science **109/110**, 1-10 (1997).
- 8 D. C. Smith et R. G. Meyerand Jr, « Laser Radiation Induced Gas Breakdown », in *Principles of Laser Plasmas*, édité par G. Bekefi, John Wiley & Sons, New York, 1976, Chap. 11, p. 457.
- 9 Y-I Lee, T. L. Thiem, G-H. Kim, Y-Y. Teng et J. Sneddon, *Interaction of an Excimer-Laser Beam with Metals. Part III: The Effect of a Controlled Atmosphere in Laser-Ablated Plasma Emission*, Applied Spectroscopy **46**(11), 1597-1604 (1992).

- 10 É. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker et D. Guay, *Correlation Between Plasma Expansion Dynamics and Gold-Thin Film Structure During Pulsed-Laser Deposition*, Applied Physics Letters **80**(10), 1716-1718 (2002).
- 11 Y. Iida, *Effects of Atmosphere on Laser Vaporization and Excitation Processes of Solid Samples*, Spectrochimica Acta B **45**(12), 1353-1367 (1990).
- 12 J. A. Aguilera et C. Aragón, *A Comparison of the Temperatures and Electron Densities of Laser-Produced Plasmas Obtained in Air, Argon and Helium at Atmospheric Pressure*, Applied Physics A **69**(Supplement 1), S475-S478 (1999).
- 13 Y.-I. Lee, K. Song et J. Sneddon, « Laser Induced Plasmas for Analytical Atomic Spectroscopy », in *Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy*, édité par J. Sneddon, T. L. Thiem et Y.-I. Lee, VCH, New York, 1997, Chap. 5, p. 197.
- 14 J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne et D. Hong, *Diagnostics of the Early Phase of an Ultraviolet Laser Induced Plasma by Spectral Line Analysis Considering Self-Absorption*, Journal of Applied Physics **83**(2), 691-696 (1998).
- 15 H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964, Chap. 6, p. 129.
- 16 M. I. Boulos, P. Fauchais et E. Pfender, *Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1994, Chap. 3, p. 99.
- 17 M. I. Boulos, P. Fauchais et E. Pfender, *Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1994, Chap. 4, p. 133.
- 18 J. A. M. van der Mullen, *On the Atomic State Distribution Function in Inductively Coupled Plasmas I. Thermodynamic Equilibrium Considered on the Elementary Level*, Spectrochimica Acta B **44**(11), 1067-1080 (1989).
- 19 J. A. M. van der Mullen, *On the Atomic State Distribution Function in Inductively Coupled Plasmas II. The Stage of Local Thermal Equilibrium and its Validity Region*, Spectrochimica Acta B **45**(1/2), 1-13 (1990).
- 20 M. I. Boulos, P. Fauchais et E. Pfender, *Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1994, Chap. 1, p. 1.
- 21 H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964, Équations 6-55 et 6-60, pp. 148-151.

- 22 R. W. P. McWhirter, « Spectral Intensities », in *Plasma Diagnostic Techniques*, édité par R. H. Huddleston et S. L. Leonard, Academic Press, New York, 1965, équation 10 du Chap. 5, p. 206.
- 23 M. Sabsabi et P. Cielo, *Quantitative Analysis of Aluminium Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Plasma Characterization*, Applied Spectroscopy **49**(4), 499-507 (1995).
- 24 J. A. Aguilera et C. Aragón, *A Comparison of the Temperatures and Electron Densities of Laser-Produced Plasmas Obtained in Air, Argon and Helium at Atmospheric Pressure*, Applied Physics A **69**, S475-S478 (1999).
- 25 Y.-F. Lu, Z.-B. Tao and M.-H. Hong, *Characterization of Excimer Laser Induced Plasma from an Aluminum Target by Spectroscopy Study*, Japanese Journal of Applied Physics **38**, 2958-2963 (1999).
- 26 B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal et Y. von Kaenel, *Temporal Characterization of Femtosecond Laser Pulses Induced Plasma for Spectrochemical Analysis of Aluminum Alloys*, Spectrochimica Acta Part B **56** (6), 987-1002 (2001).
- 27 B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston et O. Barthélemy, *Influence of the Laser Pulse Duration on Laser-Produced Plasma Properties*, Plasma Sources Science and Technology **13**(2), 223-230, 2004.
- 28 Y.-I. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem, Y.-Y. Teng et J. Sneddon, *Interaction of a Laser Beam with Metals. Part II: Space-Resolved Studies of Laser-Ablated Plasma Emission*, Applied Spectroscopy **46**, 436-441 (1992).
- 29 R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci and F. Capitelli, *Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy to the Analysis of Metal in Soils*, Applied Physics A **69**, S175-S178 (1999).
- 30 G. Bekefi, C. Deutsch et B. Yaakobi, « Spectroscopic Diagnostics of Laser Plasmas », in *Principles of Laser Plasmas*, édité par G. Bekefi, John Wiley & Sons, New York, 1976, Chap. 13, p. 549.

- 31 H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964, Table 4-6, p. 519.
- 32 H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964, Chap. 4, p. 63.
- 33 C. Colón, G. Hatem, E. Verdugo, P. Ruiz et J. Campos, *Measurements of the Stark Broadening and Shift Parameters for Several Ultraviolet Lines of Singly Ionized Aluminium*, Journal of Applied Physics, **73**(10), 4752-4758 (1993).
- 34 Base de données en ligne de spectres atomiques du National Institute of Standards and Technology (NIST Atomic Spectra) :
http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd
- 35 B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal et Y. von Kaenel, *Temporal Characterization of Femtosecond Laser Pulses Induced Plasma for Spectrochemical Analysis of Aluminum Alloys*, Spectrochimica Acta Part B **56**(6), 987-1002 (2001).
- 36 H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New York, 1974, Chap. II, p. 4.

Chapitre II

OBSERVATION DE LA PLUME D'ABLATION AVEC INTÉGRATION SPATIALE - EFFET DES PARAMÈTRES DU TIR LASER SUR LES PROPRIÉTÉS DU PLASMA

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de la plume d'ablation d'aluminium effectuée avec résolution temporelle, mais sans résolution spatiale. Ainsi, la lumière du plasma est collectée dans sa plus grande partie, sans se limiter à une zone particulière d'émission. Cette approche est la plus simple que l'on puisse suivre et est celle mise en place pour les mesures analytiques LIPS proprement dites. C'est donc par elle que nous avons débuté nos travaux.

En premier lieu, nous décrirons le montage expérimental caractéristique à la base de nos mesures et nous indiquerons la procédure que nous avons suivie. Puis, nous présenterons nos observations effectuées avec intégration spatiale. Plus particulièrement, nous rapporterons les effets observés des paramètres de l'impulsion laser, longueur d'onde λ_L et durée τ , sur les valeurs moyennes de la température d'excitation et de la densité électronique de la plume. Enfin, nous synthétiserons nos résultats et tâcherons de dégager les phénomènes principaux régissant l'évolution du plasma.

Signalons que parmi les observations présentées dans ce chapitre, celles consacrées à l'influence de la durée de l'impulsion ont constitué l'essentiel des travaux de doctorat de notre collaborateur de l'INRS-ÉMT, Boris Le Drogoff. Afin de présenter une image complète de la dépendance des caractéristiques du plasma en fonction des paramètres du tir laser, nous reprenons ici ses principaux résultats et nous les discutons de concert avec notre étude de l'influence de la longueur d'onde du faisceau. Le lecteur est renvoyé à la thèse de doctorat de Le Drogoff¹ ainsi qu'à nos publications^{2,3} pour de plus amples détails.

II-I. Dispositif et protocole expérimentaux

II-I-1. Montage expérimental

L'arrangement expérimental que nous avons utilisé pour la création et l'observation du plasma d'ablation est présenté sur la figure II-1. Le principe, les instruments et les paramètres de ce montage sont décrits dans leurs grandes lignes ci-après.

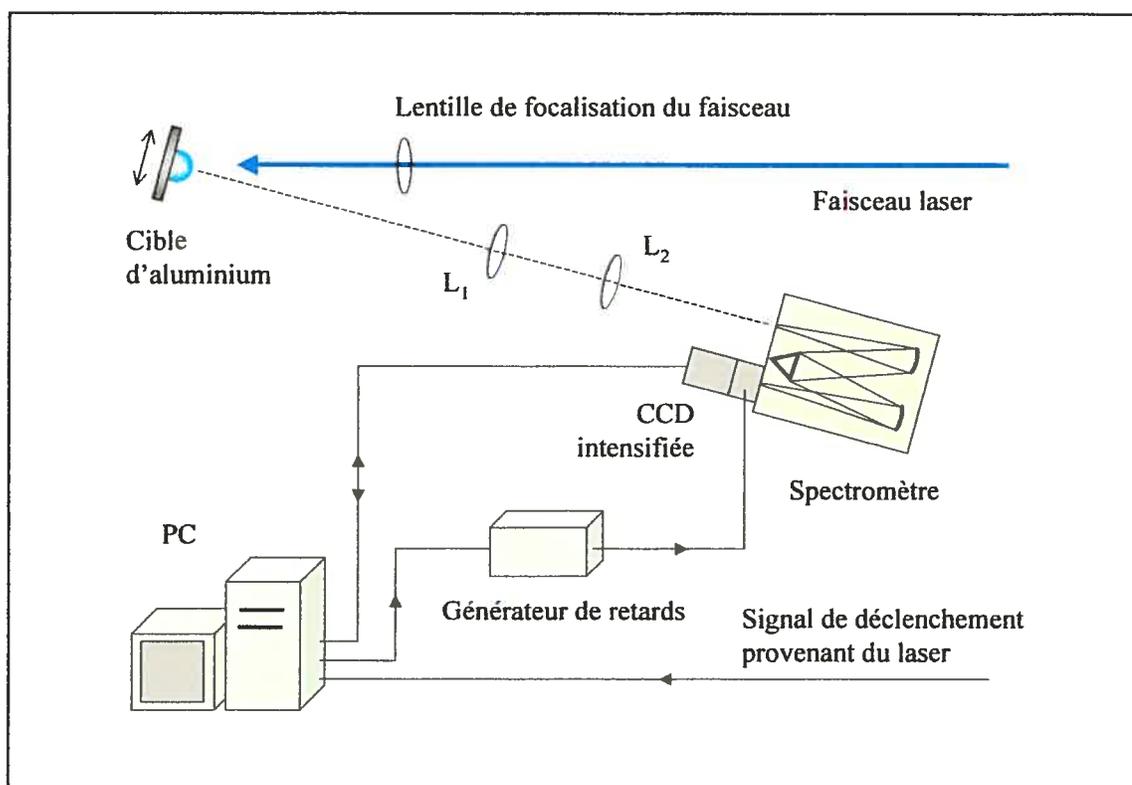


Figure II-1 : Schéma d'un montage expérimental caractéristique permettant la création et l'observation de plasmas d'ablation dans l'air ambiant. Dans cette configuration, les mesures effectuées sur la plume donnent des valeurs intégrées spatialement sur son volume.

Pour créer le plasma, un faisceau laser est focalisé par une lentille de 25 cm de longueur focale sur la surface de la cible d'aluminium. L'aire de la tache focale est de 0.4 mm^2 et l'énergie de l'impulsion laser ajustée à 40 mJ pour que la fluence soit de

10 J/cm². Afin de mettre en œuvre les diagnostics de la plume, des cibles d'aluminium contenant jusqu'à 0.65 % de fer sont employées. Des cibles contenant 0.03 % de magnésium sont également utilisées, ce qui nous permet d'observer un second élément trace dans le plasma. Tous ces échantillons nous ont été fournis par Alcan et une bonne homogénéité de l'alliage est garantie par le manufacturier.

La reprise d'image du plasma est assurée par deux lentilles alignées coaxialement avec un spectromètre. La première (L_1 , 1 m de longueur focale) collecte la lumière émise par le plasma et la seconde (L_2 , focale de 35 cm) la focalise sur la fente d'entrée du monochromateur. L'axe optique des deux lentilles et du spectromètre est placé perpendiculairement à la surface de la cible (configuration frontale d'observation). Il forme un angle maximum d'une vingtaine de degrés avec l'axe du faisceau laser, celui-ci arrivant à incidence oblique sur la cible. De plus, le rapport entre les longueurs focales des deux lentilles est choisi de manière à ce que l'image du plasma soit réduite d'un facteur voisin de trois. Ainsi, le système collecte la quasi-totalité de la lumière émise par la plume sans résolution spatiale. Dans cette configuration, les mesures des grandeurs du plasma sont donc moyennées sur tout le volume de la plume.

La résolution spectrale de la lumière du plasma est assurée par un spectromètre de type Czerny-Turner de 55 cm de longueur focale, équipé d'un réseau de 3600 traits/mm (Jobin-Yvon Triax 550). La largeur de la fente d'entrée est réglée à 50 μm . Le détecteur monté sur cet instrument est une caméra CCD intensifiée de 690 pixels par 256 refroidie à $-10\text{ }^\circ\text{C}$ par effet Peltier (Andor Technology 520-18F-01). La combinaison de ces deux appareils offre une résolution spectrale de 0.015 nm à 375 nm.

La synchronisation de la mesure avec l'impulsion laser est assurée par une carte d'acquisition PCI utilisant un signal de déclenchement provenant du laser. En général, ce signal électrique est émis avant l'impulsion lumineuse elle-même. À sa réception, l'ordinateur PC arme la caméra CCD et déclenche un générateur de retards (EG&G 9650A). Au bout d'un laps de temps préalablement réglé, le générateur de retard déclenche à son tour l'intensificateur de la CCD pour une durée, elle aussi, prédéterminée. La caméra ne pouvant enregistrer un signal que lorsqu'elle est intensifiée, ce système permet d'obtenir une résolution temporelle de l'émission du plasma. Le système utilisé permet d'effectuer des mesures intégrées sur un intervalle de

temps aussi bref que 10 ns. Enfin, puisque le signal de déclenchement du laser précède le tir, il est possible de lancer le système d'acquisition avant même l'arrivée de l'impulsion laser sur la cible et donc, avant la création du plasma. Ainsi, le premier retard pour lequel on enregistre un signal lumineux correspond à l'instant de l'allumage de la plume et est choisi comme instant initial de l'échelle de temps.

Au cours de ces travaux, la longueur d'onde et la durée de l'impulsion ont chacune été modifiées de manière indépendante des autres paramètres du laser. Pour cela, nous avons employé deux systèmes laser, à savoir un Nd:YAG (Continuum Surelite), équipé d'un doubleur et d'un quadrupleur de fréquence, et un Ti:Saphir (système de l'INRS-ÉMT). Avec le premier, nous avons fait varier λ_L de 1064 à 532, puis à 266 nm pour des impulsions fixes de 6 ns et une fluence constante de 10 J/cm^2 . Avec le second, on a pu générer des tirs de durée $\tau = 0.1, 0.5, 5$ et 270 ps à la longueur d'onde de 800 nm. Dans ce cas, la fluence était fixée à 20 J/cm^2 . Le taux de répétition des impulsions était de 2 Hz pour le Nd:YAG et de 10 Hz pour le Ti:Saphir.

Une fois un spectre enregistré par la caméra pour des conditions laser et des paramètres temporels donnés, l'information est transférée à l'ordinateur pour y être mémorisée et traitée.

II-I-2. Méthode d'acquisition et d'analyse des spectres d'émission

D'un tir à l'autre, l'énergie délivrée par le laser fluctue de façon non négligeable. Conséquemment, les propriétés du plasma d'ablation (température, densité, intensité des raies spectrales) varient de manière notable. La solution habituelle permettant de moyenner ces fluctuations est de procéder à une accumulation de spectres obtenus pour plusieurs tirs du laser. Pour nos manipulations avec le laser Nd:YAG, leur nombre est de 50 dans le cas des impulsions IR et verte, et de 25 dans le cas du faisceau UV. Bien entendu, les mêmes paramètres temporels (retard et durée d'acquisition) sont conservés pour chaque série. Une fois une série complétée, les paramètres temporels sont modifiés et une nouvelle série d'acquisitions est lancée. Cette méthode présente l'avantage d'améliorer grandement le rapport signal sur bruit des spectres résultants.

Par ailleurs, la cible est maintenue en permanence en mouvement, à la fois de translation et de rotation, dans le plan parallèle à sa surface. De cette façon, chaque impulsion laser arrive sur un nouveau point de la surface. Ce système permet de moyenniser les différences spatiales d'état de surface de la cible (rugosité, réflectivité) qui peuvent influencer les conditions de focalisation du faisceau laser et donc, les propriétés de la plume. De plus, sans déplacement de la cible, une grande accumulation de tirs sur un même point de la surface aboutirait rapidement à la formation d'un cratère assez profond. Ceci modifierait la distance lentille-surface, c'est-à-dire, là encore, la fluence au point d'impact et, conséquemment, les propriétés du plasma.

Enfin, comme nous l'avons décrit au chapitre précédant (figures I-2 et I-3), l'émission du plasma est initialement très intense et chute assez brutalement. Simultanément, les propriétés de la plume évoluent très rapidement (figures I-4 et I-5). Il est donc capital d'effectuer des mesures avec une excellente résolution temporelle lors des premiers instants, ce qui nécessite de courtes durées d'acquisition. Par la suite, l'intensité lumineuse du plasma décroît et ses paramètres varient plus lentement. On peut alors employer des durées d'observation plus longues sans perdre trop d'information. On trouvera en annexe II les différents retards et durées d'acquisition employés lors des prises de données.

Une fois les spectres enregistrés, chaque raie est interpolée par un profil de Voigt à l'aide d'un logiciel spécialisé (Microcal Origin et son module Peak Fitting). L'utilisation de ce logiciel permet également de déconvoluer deux raies voisines dans le cas où leurs ailes se superposent. Ainsi, on peut déterminer l'intensité des raies (c'est-à-dire l'aire limitée par leur profil) et, au besoin, leur largeur à mi-hauteur. Les diagnostics utilisés pour remonter aux valeurs de la densité électronique et de la température d'excitation sont ceux décrits dans le premier chapitre.

Notons que pour déterminer la densité électronique, en plus de la raie Al II 281.62 nm, Le Drogoff utilise la raie neutre Mg I 285.21 nm^{2,4}. À 20 J/cm², ceci permet d'effectuer des mesures sur une durée plus longue que la période d'observation de la raie ionique de l'aluminium. Cependant, à notre fluence de 10 J/cm², la durée de vie du plasma est écourtée et l'élargissement de la raie du Mg I a déjà cessé d'être utilisable pour la déterminer la densité lorsque la raie du Al II disparaît.

II-II. Observations expérimentales

II-II-1. Influence de la longueur d'onde du faisceau laser (impulsion longue)

Sur la figure II-2 sont présentés les profils temporels de la densité électronique pour les trois longueurs d'onde du laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns et $F = 10$ J/cm²). Considérant que l'incertitude associée à la détermination expérimentale de n_e est de 20 %, il apparaît clairement que la valeur et l'évolution de la densité demeurent à peu près les mêmes quelle que soit la longueur d'onde du faisceau laser. À 50 ns, n_e est de l'ordre de 3×10^{18} cm⁻³ et diminue de deux ordres de grandeur en quelques microsecondes. Nous constatons néanmoins que les profils de densité s'étirent lorsque λ_L augmente, ce qui résulte du fait que la raie Al II 281.62 nm, est visible plus longtemps lorsque la longueur d'onde augmente. D'après la figure II-2, la raie ionique disparaît à 2.2, 3 et 8 μ s pour $\lambda_L = 266$, 532 et 1064 nm respectivement. Notons ici qu'il ne s'agit pas d'une extinction au sens propre du terme, mais d'une diminution d'intensité telle que la raie n'est plus observable avec notre instrumentation. Cette remarque reste valable pour toute la suite de ce mémoire.

La plus grande persistance de la raie de Al II peut être expliquée par un accroissement de la température du plasma avec λ_L . En effet, l'absorption de l'énergie du laser par effet Bremsstrahlung inverse (BI) augmente avec le carré de la longueur d'onde du faisceau (cf. § I-III et réf.⁵). On s'attend donc à ce que le chauffage de la plume lors de l'interaction laser-plasma soit notablement plus efficace pour les impulsions IR que pour les tirs UV. Si l'on examine alors les profils temporels de la température d'excitation de la figure II-3, on voit effectivement une élévation de T_{ex} lorsque λ_L varie de 266 à 1064 nm. Par exemple, à 800 ns, la température vaut à peu près 7500 K pour les tirs UV et presque 9000 K pour ceux dans l'IR ; à 20 μ s, les valeurs respectives sont environ 4500 et 6000 K. Par contre, on n'observe pas d'accroissement de la température entre les impulsions du visible et les impulsions IR.

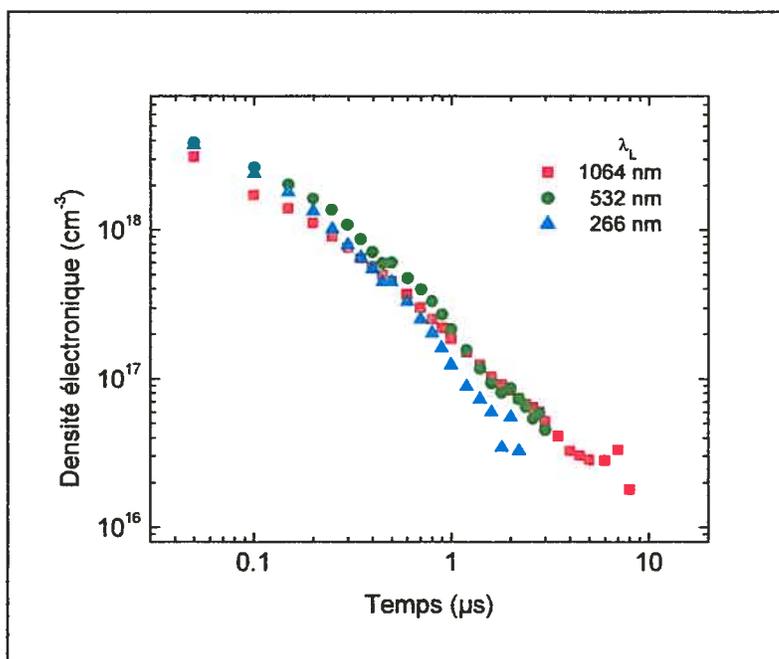


Figure II-2 : Profils temporels de la densité électronique obtenus pour le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns et $F = 10$ J/cm²) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲).

Conformément aux résultats présentés sur la figure II-3, les raies du fer neutre ayant servi à déterminer T_{ex} sont visibles jusqu'à des instants d'autant plus éloignés que la longueur d'onde est grande. L'augmentation des plages d'observation des différentes raies du plasma reflète une élongation de la durée de vie de ce dernier. De plus, nous avons constaté, sur les spectres, que la durée du continuum d'émission présent aux premiers instants d'existence du plasma se prolonge lorsque λ_L augmente et que son intensité chute plus lentement. Ceci ne nuit pas à l'observation de l'aluminium neutre ou ionique car, étant l'espèce majoritaire du plasma, ses raies sont très intenses et émergent très tôt. Cela ne perturbe également qu'assez peu l'étude des raies ioniques d'éléments traces qui sont généralement visibles à un retard aussi court que 50 ns, quelle que soit la longueur d'onde du laser. En revanche, la plus longue persistance du continuum affecte l'observation des raies neutres des espèces mineures. Ainsi, les sept raies du fer neutre (élément présent à 0.65 % dans la cible d'aluminium) utilisé pour la détermination de la température d'excitation n'émergent clairement du continuum qu'à partir de 800 ns pour $\lambda_L = 1064$ nm, alors qu'elles sont déjà exploitables à 600 et 400 ns dans le cas des tirs à

532 et 266 nm respectivement. De la même manière, la raie neutre du magnésium à 285.21 nm (concentration de 0.03 %) est visible à partir de 250, 300 et 350 ns respectivement pour chacune des trois impulsions de l'UV à l'IR.

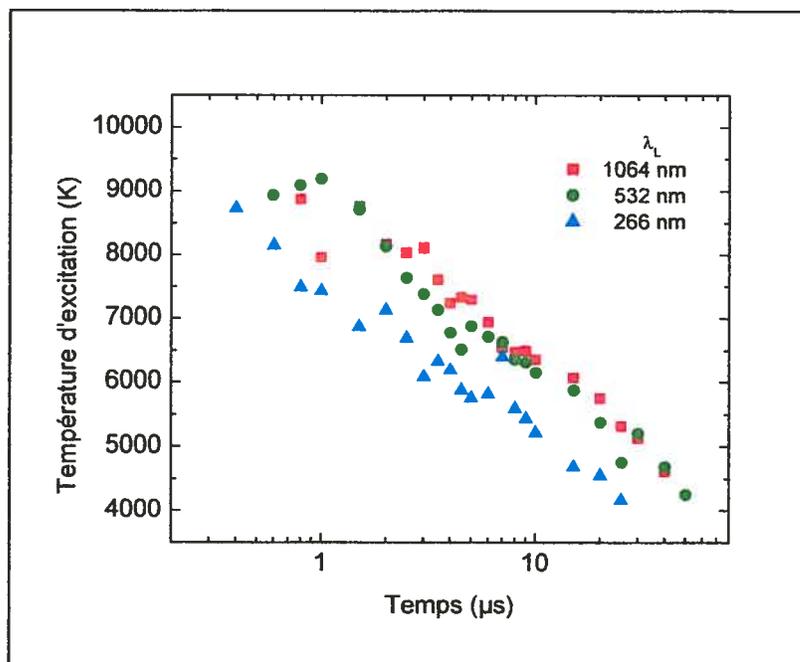


Figure II-3 : Profils temporels de la température d'excitation obtenus pour le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns et $F = 10$ J/cm²) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲).

II-II-2. Influence de la durée de l'impulsion laser (faisceau IR)

La figure II-4 montre l'évolution temporelle de la densité électronique pour trois durées d'impulsion ($\tau = 500$ fs, 5 ps et 270 ps) du laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm). Par comparaison avec les résultats précédents, on retrouve les mêmes ordres de grandeur et on note que la durée d'impulsion n'a pas d'effet important sur la valeur et l'évolution de la densité. De même, la plage temporelle sur laquelle la détermination de n_e est possible augmente avec τ . Toutefois, rappelons que les mesures reportées sur la figure II-4 proviennent de l'observation de deux raies et non d'une seule. Pour une fluence constante de 20 J/cm², Le Drogoff^{1,2} indique que la raie Al II 281.62 nm est observable

jusqu'à 1.8, 4.3 et 6.5 μs respectivement pour $\tau = 500$ fs, 5 ps et 270 ps. Il indique également que la durée de vie du plasma s'accroît avec τ . Elle est d'environ 30 μs pour une impulsion sub-picoseconde alors qu'elle est de 50 μs pour un tir de 5 ps.

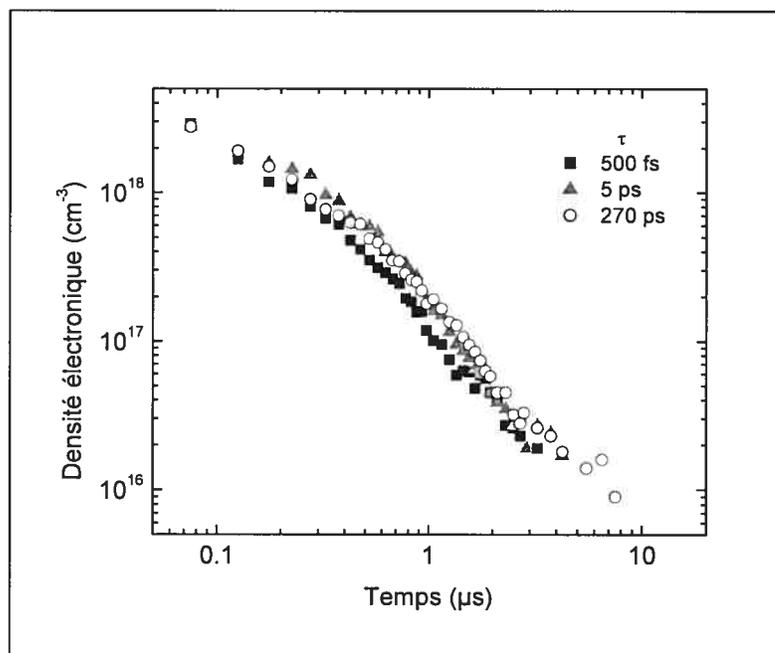


Figure II-4 : Profils temporels de la densité électronique obtenus pour le laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm et $F = 20$ J/cm²) à des durées d'impulsion de 500 fs (■), 5 ps (▲) et 270 ps (○); d'après Le Drogoff *et al.*²

Alors que l'augmentation de la longueur d'onde améliore simplement le couplage entre le faisceau laser et le plasma par effet BI (en λ_L^2), l'accroissement de la durée d'impulsion change radicalement la physique de l'ablation (cf. §. I-II). En effet, on passe de la création d'une plume sans interaction laser-plasma (où toute l'énergie sert à l'ablation) à l'apparition d'une phase de chauffage par effet BI. On s'attend donc à ce que la température du plasma augmente avec la durée de l'impulsion.

Sur la figure II-5 sont rapportées les mesures de la température d'excitation. On y voit d'abord clairement que la température initiale est plus grande et chute plus rapidement durant la première microseconde pour les plus longs τ . Par la suite, l'évolution temporelle de T_{ex} est la même quelle que soit la durée du tir, de sorte que la température reste un peu plus élevée pour les impulsions les plus longues. Comme dans

le cas de l'effet de la longueur d'onde, l'écart est d'environ 1000-2000 K. On notera par ailleurs que l'ordre de grandeur de T_{ex} est le même sur les figures II-3 et II-5, obtenues pour des fluences comparables, et que la pente des courbes est sensiblement la même indépendamment de τ et de λ_L .

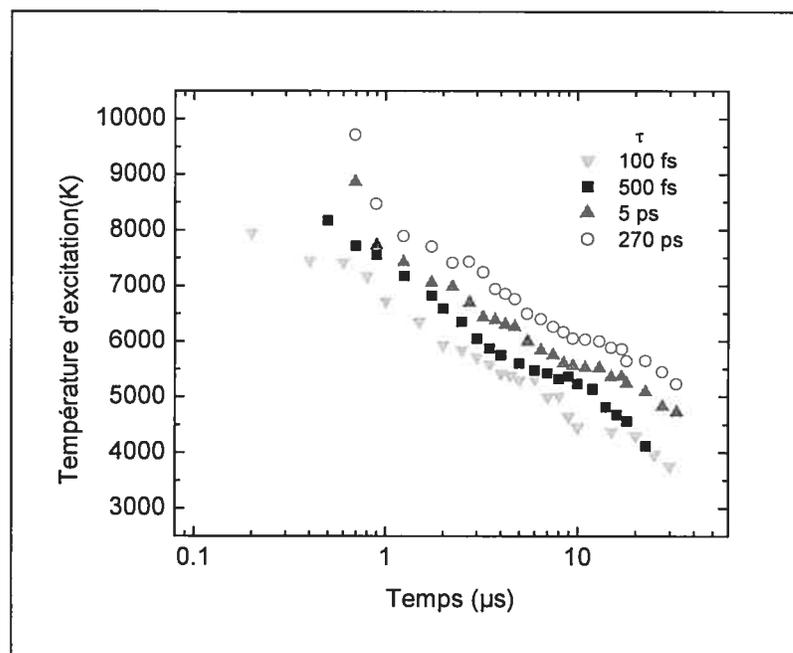


Figure II-5 : Profils temporels de la température d'excitation obtenus pour le laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm et $F = 20$ J/cm²) à des durées d'impulsion de 100 fs (∇), 500 fs (\blacksquare), 5 ps (\blacktriangle) et 270 ps (\circ) ; d'après Le Drogoff *et al.*²

Enfin, lorsque la température augmente avec τ , le continuum décroît plus lentement et les raies neutres d'éléments mineurs émergent plus tard. Ainsi, les raies neutres du fer sont parfaitement distinguables et utilisables dès 200 ns pour $\tau = 100$ fs, mais il faut attendre respectivement 500 ns et 700 ns pour $\tau = 500$ fs et 270 ps. Pareillement, la raie Mg I 285.21 nm apparaît à 175, 325 et 475 ns pour des durées d'impulsion respectives de 500 fs, 5 ps et 270 ps.

II-III. Discussion

En augmentant la longueur d'onde ou la durée de l'impulsion laser, une plus grande quantité d'énergie est délivrée au plasma d'ablation. Dans le premier cas, le couplage faisceau-plume par effet BI est accru et dans le second, on fait apparaître et/ou s'étirer la phase d'interaction laser-plasma. L'augmentation d'un de ces deux paramètres doit donc se traduire par une élévation de la température et de l'ionisation du plasma.

Nos observations expérimentales montrent que l'accroissement de la température d'excitation avec λ_L et τ a bien lieu. Cependant, on peut intuitivement se demander si les écarts mesurés n'auraient pas dû être plus importants en comparaison avec l'augmentation des paramètres du laser. En particulier, sur la figure II-3, nous avons vu qu'il n'y avait pas d'élévation remarquable de T_{ex} entre les impulsions à 532 nm et celles à 1064 nm. L'interprétation de nos résultats nous porte à croire que les différences de température sont beaucoup plus marquées dans les premiers instants de la plume et s'atténuent par la suite à cause d'un refroidissement très brutal du plasma ayant lieu avant même que nous puissions faire nos premières mesures. La fin de ce refroidissement est d'ailleurs visible sur la figure II-5 où l'on constate clairement que l'écart de T_{ex} est beaucoup plus grand entre les plus longues impulsions (5 et 270 ps) et les plus courtes (100 et 500 fs) avant 1 μ s qu'après. L'extrapolation des deux premiers profils pour des temps inférieurs à 700 ns conduit même à des différences de températures considérables.

Les mécanismes de refroidissement de la plume d'ablation sont au nombre de trois. Il s'agit du refroidissement par conduction thermique vers l'atmosphère ambiante, du refroidissement par l'expansion du plasma et du refroidissement par les pertes radiatives. De ces trois processus, les deux derniers sont les plus à même d'expliquer la chute abrupte de température des premiers moments. En effet, la pression du plasma est estimée à plusieurs dizaines d'atmosphère à la fin de l'impulsion et l'expansion initiale du plasma est extrêmement violente (voir le chapitre IV). D'autre part, les pertes radiatives permettent un transfert d'énergie très rapide vers le milieu ambiant et sont plus importantes lorsque la température est élevée, refroidissant le plasma d'autant plus

qu'il est chaud. L'importance du refroidissement par rayonnement dans l'évolution de la température a d'ailleurs été soulignée par le modèle numérique développé par les théoriciens de notre équipe de concert avec les études expérimentales.⁶ Lors de la comparaison des résultats obtenus pour les impulsions courtes et ultra-courtes avec les résultats numériques, il s'avère que les calculs ne peuvent s'accorder avec les mesures si les pertes radiatives ne sont pas prises en compte, le modèle surestimant alors fortement la température.³

Aux alentours d'une microseconde, on estime que la pression du plasma a chuté à quelques atmosphères⁷ et que l'expansion de la plume a considérablement ralenti. Les pertes dues à la détente deviennent alors négligeables.⁶ La température d'excitation est tombée à environ 7000 K et, si le plasma perd encore de l'énergie par rayonnement, il est raisonnable de penser que la conduction thermique commence à jouer un rôle important. De plus, à partir de quelques microsecondes, comme la pression du plasma continue de baisser, il devrait également y avoir mélange entre l'air ambiant et la plume, et la diffusion thermique devrait jouer un rôle important dans le refroidissement. Une étude effectuée par l'équipe de Vacquier⁸ sur des plasmas d'aluminium et de cuivre dans une atmosphère d'argon indique que le mélange a lieu au bout de quelques centaines de nanosecondes. Du point de vue de l'échelle de temps, ceci n'est pas tout à fait en accord avec notre évaluation de la pression du plasma et nos résultats concernant l'expansion de la plume (chapitre IV). Néanmoins, cette étude montre que ce phénomène ne peut être négligé après la première phase rapide de refroidissement.

La diminution des pertes par l'expansion et le rayonnement fait qu'après 1 μ s le taux de refroidissement dT_{ex}/dt n'est pratiquement plus influencé par la durée d'impulsion ou la longueur d'onde bien que la valeur de T_{ex} dépende encore de ces paramètres. Ainsi, l'augmentation de τ ou de λ_L a simplement pour effet de dilater l'échelle de temps. La plume passe plus tard par une température donnée, sa durée de vie s'accroît, le continuum persiste plus longtemps et la durée d'observation des raies s'allonge.

Puisque la température de la plume est initialement bien plus élevée pour de grands λ_L ou τ , on s'attendrait aussi à observer un accroissement de la densité électronique du plasma, au moins pour les observations effectuées aux temps les plus courts. Or, nos mesures montrent que n_e et son évolution sont très peu influencées par les paramètres du

laser. Cette constance peut être expliquée si l'on considère que le volume d'expansion de la plume augmente avec l'énergie délivrée par l'interaction laser-plasma. Ceci compenserait alors le gain d'ionisation et conduirait à une valeur similaire de la densité pour n'importe quelle condition (dans la limite des gammes explorées). Cette hypothèse ne peut toutefois être vérifiée dans le cadre d'une étude avec intégration spatiale.

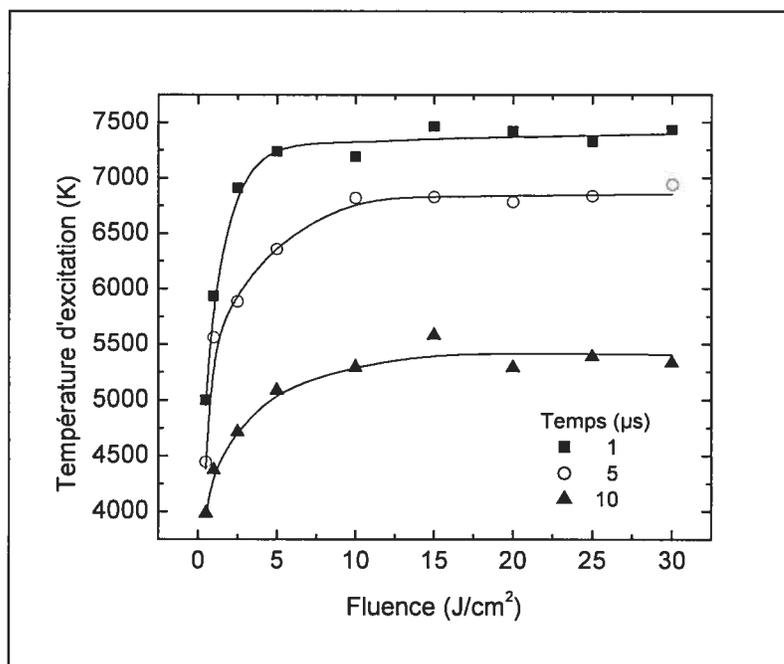


Figure II-6 : Évolution de la température d'excitation en fonction de la fluence du laser dans le cas d'impulsions ultra-courtes ($\lambda_L = 800$ nm et $\tau = 100$ fs) observée à 1 μ s (■), 5 μ s (○) et 10 μ s (▲) ; d'après Le Droff.¹

Finalement, indiquons que pour demeurer concis, nous avons choisi de ne pas aborder, jusqu'à présent, l'effet de la fluence F du faisceau laser sur les propriétés du plasma. Il est cependant important d'en glisser quelques mots en conclusion des travaux rapportés dans ce chapitre. À l'aide d'un laser à excimères XeCl (Lumonics Pulsemaster EX-700) émettant des impulsions de 10 ns à 308 nm, nous avons exploré l'influence de la densité de puissance dans le proche voisinage des 10 J/cm². Une étude similaire a été menée par Le Droff¹ avec le laser Ti:Saphir pour des tirs de 100 fs. Dans les deux cas, une augmentation de la fluence aboutit à un apport supplémentaire d'énergie au plasma. Ceci se traduit par une élévation de la température d'excitation comparable à celle

observée pour une augmentation de λ_L ou de τ et par un allongement de la durée d'existence du continuum, de la période d'observation des raies et de la durée de vie du plasma. Par contre, ni la densité électronique ni son évolution temporelle ne sont affectées par les variations de F . Ces résultats s'interprètent de la même manière que pour expliquer l'impact de la durée et de la longueur d'onde des tirs laser. Cependant, la variation de la fluence permet de mettre un peu mieux en évidence le refroidissement brutal des premiers instants de la vie du plasma. Ainsi, sur la figure II-6 nous avons représenté l'évolution de la température d'excitation en fonction de F pour plusieurs temps d'observation (1, 5 et 10 μs) dans le cas des impulsions ultra-courtes. On peut y voir clairement qu'à partir d'une certaine fluence (aux environs de 5 J/cm^2), la valeur de T_{ex} sature, reflétant l'augmentation rapide des pertes radiatives de la plume avec la température. Dans le cas des impulsions longues, les résultats sont similaires.

II-IV. Bilan de l'intégration spatiale

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'évolution temporelle des raies d'émission est sensiblement influencée par la température du plasma, telle que déterminée par la mesure de la température d'excitation. Il est donc crucial de s'interroger sur la fiabilité du diagnostic de ce paramètre. Ceci conduit à examiner de manière plus approfondie la validité de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local et le chapitre suivant sera consacré à cette partie de notre étude.

De plus, nous devons également vérifier notre hypothèse quant à l'accroissement de l'expansion du plasma avec les différents paramètres du laser. Une observation des caractéristiques bi-dimensionnelles de la plume, notamment en effectuant une résolution spatio-temporelle de son évolution, est donc la suite logique et incontournable de nos mesures intégrées. Ces travaux seront présentés au chapitre IV.

II-V. Références

- 1 B. Le Drogoff, *Étude de l'interaction laser-matière dans un environnement atmosphérique : influence de la durée d'impulsion laser*, thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec (2003).
- 2 B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston et O. Barthélemy, *Influence of the Laser Pulse Duration on Laser-Produced Plasma Properties*, Plasma Sources Science and Technology **13**(2), 223-230 (2004).
- 3 S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, M. Chaker, B. Le Drogoff, O. Barthélemy, J. Margot et M. Sabsabi, *Modeling the Time Evolution of Laser-Induced Plasmas for Various Pulse Durations and Laser Fluences*, Physics of Plasmas **11**(5), 2182-2190 (2004).
- 4 B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal et Y. von Kaenel, *Temporal Characterization of Femtosecond Laser Pulses Induced Plasma for Spectrochemical Analysis of Aluminum Alloys*, Spectrochimica Acta Part B **56** (6), 987-1002 (2001).
- 5 G. M. Weyl, « Physics of Laser-Induced Breakdown: An Update », in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, édité par L. J. Radziemski et D. A. Cremers, Marcel Dekker, New York, 1989, Chap. 1, p. 1.
- 6 S. Laville, *Modélisation des plasmas produits par laser dans le contexte de la technique d'analyse multi-élémentaire de matériaux solides*, thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, Québec (2003).
- 7 F. Vidal, S. Laville, T. W. Johnston, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot et M. Sabsabi, *Numerical Simulations of Ultrashort Laser Pulse Ablation and Plasma Expansion in Ambient Air*, Spectrochimica Acta Part B **56** (6), 973-986 (2001).
- 8 A. Gomes, A. Aubreton, J.-J. Gonzalez et S. Vacquié, *Experimental and Theoretical Study of the Expansion of a Metallic Vapour Plasma Produced by Laser*, Journal of Physics D **37**(5), 689-696 (2004).

Chapitre III

ÉTUDE CRITIQUE DE LA CONDITION D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LOCAL

Nous allons à présent nous intéresser à l'état d'équilibre thermodynamique local pour le plasma d'ablation d'aluminium. Nous avons déjà expliqué au chapitre I en quoi l'hypothèse de l'ETL était capitale pour la détermination de la température de la plume par spectroscopie d'émission. Toutefois, ses implications s'inscrivent dans un cadre plus vaste que la mise en œuvre de ce diagnostic. En effet, l'ETL constitue un cadre de travail particulier dans lequel le plasma est caractérisé par une température unique. En utilisant simplement les lois de Boltzmann et de Saha, il est alors possible de calculer son spectre d'émission à partir de mesures expérimentales de la température et de la densité électronique. Plus encore, à partir de l'ETL et de la composition de la plume, il est possible d'établir un modèle hydrodynamique permettant de calculer l'évolution dans le temps des valeurs de T et de n_e en se passant de mesures systématiques et de prédire l'évolution temporelle de l'émission du plasma. Dans le cadre de ce projet de recherche, un tel modèle a d'ailleurs été élaboré par des membres de l'équipe en présumant que le plasma d'ablation a atteint l'équilibre. De plus, signalons que le contexte de l'ETL peut offrir un avantage du point de vue de la stricte analyse multi-élémentaire. Ciucci *et al.*¹ proposent, en effet, une méthode permettant d'utiliser l'intensité des raies de chaque élément du plasma pour déterminer leur proportion dans la cible et ce, sans avoir recours aux courbes de calibration habituellement utilisées en spectrochimie analytique. Cette méthode, directement basée sur les équations de Boltzmann et Saha, simplifierait fortement la mise en œuvre du LIPS si l'hypothèse de l'ETL s'avérait vérifiée.

Pour toutes ces raisons, il apparaît incontournable de s'interroger sur la condition thermodynamique de la plume d'ablation. Or, comme nous l'avons déjà évoqué (cf. § I-VI-3 et références citées), la quasi-totalité des publications concernant la

caractérisation de ces plasmas dans nos conditions expérimentales supposent *a priori* que l'équilibre est atteint. La plupart du temps cette hypothèse est justifiée *a posteriori* par des critères d'établissement de l'ETL (comme ceux de Griem² ou de McWhirter³) en leur accordant une importance excessive. À notre connaissance, le seul article spécifiquement consacré à l'analyse de l'équilibre thermodynamique local pour les plumes d'ablation est celui de Capitelli *et al.*⁴ Cependant, ce travail reste confus et manque de clarté dans ses conclusions. De plus, il ne repose pas sur une observation expérimentale approfondie. Une telle lacune justifie donc nos travaux expérimentaux sur la condition d'ETL pour la plume d'aluminium.

Dans ce chapitre, nous détaillerons comment nous avons utilisé la technique du diagramme de Boltzmann pour examiner cette hypothèse. Nous décrirons ensuite deux tests supplémentaires de la condition d'équilibre que nous avons également appliqués, à savoir (i) la comparaison entre les températures dites d'excitation et d'ionisation et (ii) la comparaison entre l'intensité spectrale du plasma telle qu'observée expérimentalement et le calcul de ses valeurs dans le cas où l'ETL est atteint. Finalement, nous synthétiserons ces résultats et livrerons nos réflexions quant à la condition d'équilibre.

III-I. Note sur la procédure expérimentale

Pour ces travaux, l'observation du plasma a été effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre précédent, c'est-à-dire avec résolution temporelle mais sans résolution spatiale. Le montage expérimental utilisé est celui présenté sur la figure II-1, à la différence près que la lumière émise par le plasma a été collectée par une fibre optique au lieu d'un jeu de lentille. La procédure d'acquisition suivie est celle donnée dans le paragraphe II-I.

D'après nos résultats rapportés au chapitre II, l'état thermodynamique de la plume ne devrait pas dépendre du faisceau laser employé. Pour nous en assurer, nous avons employé deux types extrêmes d'impulsions. Les expériences ont été effectuées d'une

part avec le laser à excimères XeCl générant des tirs de 10 ns à 308 nm et, d'autre part, avec le laser Ti:Saphir pour des impulsions de 80 fs à 800 nm.

Dans les deux cas, nous avons travaillé dans les mêmes conditions de focalisation du faisceau. La tache focale est de 0.4 mm^2 , l'énergie des impulsions de 40 mJ et la fluence est donc de 10 J/cm^2 . Le nombre d'accumulations est de 200 dans le cas du laser à excimères XeCl et de 100 pour le laser Ti:Saphir. De plus, la fréquence de tir des deux systèmes est réglée à 10 Hz. Enfin, nous avons utilisé deux cibles d'aluminium, l'une contenant 0.65 % de fer et l'autre, 0.03 % de magnésium.

III-II. Mesures de la densité électronique

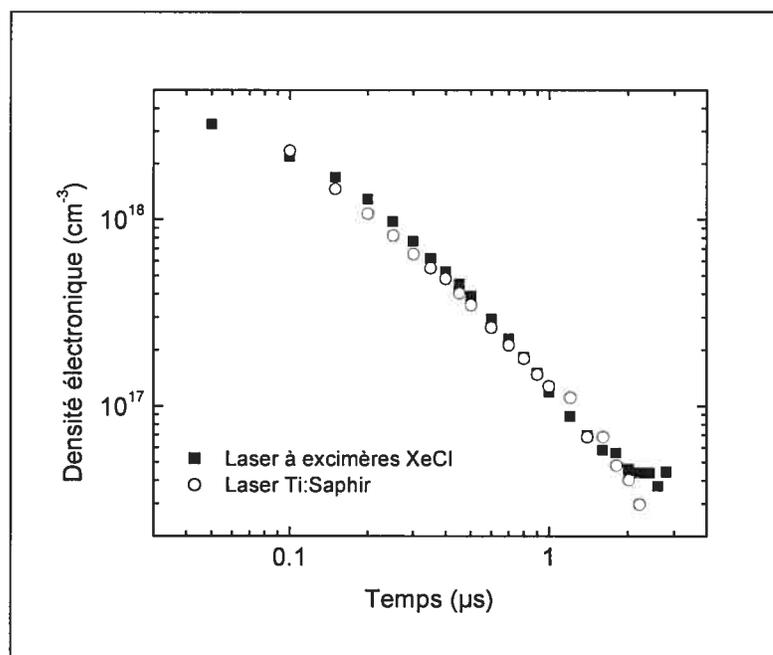


Figure III-1 : Profils temporels de la densité électronique obtenus pour les impulsions longues UV (■) et les impulsions ultra-courtes IR (○).

Avant de rentrer dans le détail de cette étude, nous présentons les mesures de la densité électronique obtenues pour les deux lasers sur la figure III-1. En accord avec les observations présentées du chapitre précédent, nous constatons que la valeur et l'évolution temporelle de la densité est parfaitement similaire pour les deux types d'impulsion utilisées. (Notons que sur cette figure, l'absence de mesure à 50 ns pour le laser Ti:Saphir est simplement due à un problème expérimental de synchronisation entre le laser et le système d'acquisition, nous empêchant d'effectuer une observation avant 100 ns.)

III-III. Le diagramme de Boltzmann comme test de l'ETL

Au paragraphe I-VII-1, nous avons décrit le principe de la détermination de la température du plasma par la méthode du diagramme de Boltzmann dans le cadre de l'ETL. Cependant, cette technique peut aussi servir d'outil pour confronter la condition d'équilibre. Explicitement, l'expression I-11 impose que les diagrammes soient linéaires. S'ils s'écartent d'une droite, la loi de Boltzmann n'est pas valide et le plasma n'est pas en ETL.

Néanmoins, il existe plusieurs exemples en physique des plasmas montrant qu'il est possible d'observer un équilibre de Boltzmann sur une courte plage d'énergie alors que sur un intervalle plus grand, le plasma s'écarte visiblement de l'équilibre.^{5,6} Par conséquent, afin de tester l'hypothèse de l'ETL, il est impératif de réaliser des mesures sur un intervalle d'énergie le plus large possible.

De ce point de vue, les diagrammes composés de sept raies du fer neutres présentés au chapitre I et utilisés dans le reste de notre étude ne sont pas très utiles. En effet, les énergies des niveaux supérieurs des transitions se répartissent en deux groupes de points distant d'environ 1 eV, ce qui n'est pas significatif quant à la linéarité des diagrammes ni quant à la condition d'équilibre de l'ensemble des niveaux de l'espèce considérée. À notre connaissance, aucun effort d'examiner la distribution en énergie des intensités de

raies n'a été effectué dans la littérature scientifique portant sur les plasmas d'ablation laser à bas flux. Pour des raisons de simplicité d'observation, seules quelques raies sont habituellement utilisées. Ainsi, leur acquisition peut se faire rapidement avec une CCD sur une courte et unique plage spectrale, ce qui ne nécessite pas de connaître la réponse spectrale des instruments. Les diagrammes de Boltzmann publiés ne comportent généralement que deux ou trois groupes de points répartis sur une courte plage d'énergie. On pourra se référer par exemple aux articles déjà cités au chapitre I.^{7,8,9,10,11,12}

III-III-1. Diagrammes de Boltzmann des états neutres

Afin d'éprouver l'hypothèse de l'ETL, nous avons tracé un diagramme de Boltzmann plus complet que ceux utilisés jusqu'à présent. Nous avons donc étendu les diagrammes composés de sept raies à des ensembles de 31 raies du fer neutre distribuées sur un intervalle spectral compris 344.10 nm et 407.17 nm (à partir de maintenant, nous qualifierons de restreints les diagrammes ne comportant que sept raies). On trouvera leurs caractéristiques spectrales dans l'annexe I. Précisons tout de suite que ces 31 raies sont observables pour le plasma créé par les impulsions longues UV (laser à excimères XeCl), alors que seules 30 d'entre elles le sont pour les impulsions ultra-courtes IR (laser Ti:Saphir), un niveau de haute énergie n'étant pas suffisamment peuplé dans ce cas. Elles nous permettent de tracer un diagramme de Boltzmann s'étendant sur plus de 3 eV, entre 3.21 et 6.56 eV (6.53 eV dans le cas des impulsions ultra-courtes). Pour fixer les ordres de grandeur, indiquons que le potentiel d'ionisation du fer neutre est de 7.9 eV^{13} et rappelons que nos mesures permettent d'estimer la température d'excitation entre 0.35 et 0.85 eV (4000 et 10 000 K).

La largeur de la fenêtre spectrale observable par notre système d'acquisition est de 6 nm environ. Pour observer les 31 raies du fer neutre réparties sur un intervalle de 63 nm, nous avons dû procéder à des enregistrements sur huit fenêtres spectrales différentes. Pour chacune de ces sections, les signaux ont été résolus temporellement. De plus, nous avons déterminé la réponse spectrale du système d'acquisition (fibre optique,

spectromètre et caméra CCD) sur les différentes fenêtres en utilisant une lampe étalon de tungstène.

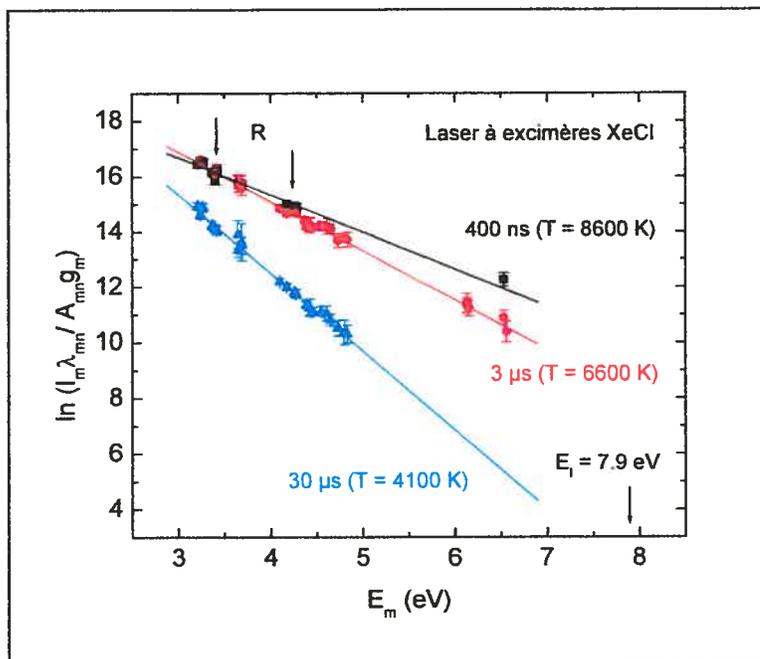


Figure III-2 : Exemples de diagrammes de Boltzmann obtenus pour le plasma créé par le laser à excimères XeCl à 400 ns (en noir), 3 µs (en rouge) et 30 µs (en bleu). La flèche marquée E_i indique le potentiel d'ionisation du fer neutre ; les flèches marquées R indiquent les groupes de points utilisés dans les diagrammes restreints.

Selon la fenêtre, les raies du fer neutre peuvent ne pas être observables directement après l'impulsion laser et elles n'apparaissent pas non plus toutes en même temps. En effet, il faut d'abord que suffisamment de recombinaisons aient eu lieu et que l'intensité du continuum ait diminué. De plus, il existe des interférences spectrales entre certaines raies neutres du fer et des raies ioniques, du fer ou de l'aluminium, qui rendent inutilisables les transitions qui nous intéressent dans les premiers instants. Dans ce cas, il faut aussi attendre que l'intensité des raies des ions ait suffisamment décliné. Ainsi, les premiers diagrammes que nous avons pu tracer correspondent à l'instant 400 ns et ne contiennent pas la totalité des 31 raies. Seulement 10 sont observables pour le cas du laser XeCl et 21 pour le Ti:Saphir. Malgré ce nombre limité, les raies visibles sont toutefois assez bien réparties sur la gamme d'énergie souhaitée. À 600 ns, 25 raies sont

visibles pour le laser XeCl et 29 pour le Ti:Saphir. Finalement, l'ensemble des 31 raies est observable à partir de 800 ns pour le laser XeCl et 1.5 μ s dans le cas du Ti:Saphir. Les 31 raies restent alors visibles pendant plusieurs microsecondes.

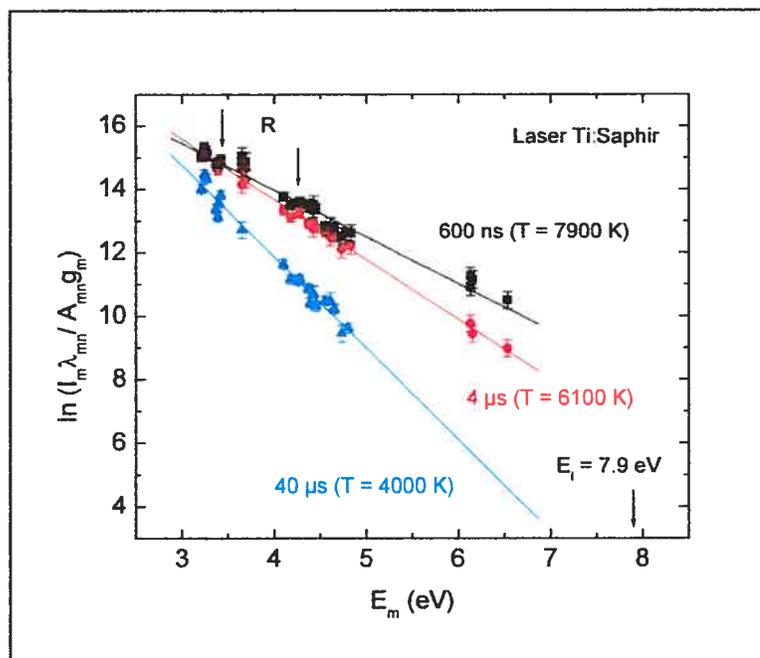


Figure III-3 : Exemples de diagrammes de Boltzmann obtenus pour le plasma créé par le laser Ti:Saphir à 600 ns (en noir), 4 μ s (en rouge) et 40 μ s (en bleu). La flèche marquée E_i indique le potentiel d'ionisation du fer neutre ; les flèches marquées R indiquent les groupes de points utilisés dans les diagrammes restreints.

Sur la figure III-2 sont représentés trois exemples de diagrammes obtenus à des instants différents (400 ns, 3 μ s et 30 μ s) dans le cas du laser à excimères XeCl. Quand le temps augmente, le plasma se refroidit et les raies émises par les niveaux de plus haute énergie (supérieurs à 6 eV) sont les premières à disparaître des spectres. Ainsi, toujours dans le cas du laser à excimères, la première de ces raies cesse d'être observable à 6 μ s, et à 15 μ s une seule d'entre elles demeure visible. À 20 μ s, seules les raies émises à partir des niveaux en deçà de 4.83 eV sont encore observables. Finalement, à 40 μ s, la plupart des raies ont disparu et il ne reste que 6 points sur le diagramme de Boltzmann, répartis en deux groupes uniquement, autour de 3.4 et 4.2 eV. Dans le cas du laser Ti:Saphir, l'évolution des spectres et des diagrammes est semblable

à celle du laser XeCl, seuls les instants correspondant aux différentes étapes diffèrent légèrement. Des exemples de diagrammes obtenus pour le laser Ti:Saphir sont présentés sur la figure III-3 (à 600 ns, 4 μ s et 40 μ s).

Tous les diagrammes que nous avons obtenus, pour les deux lasers et pour tous les instants, sont linéaires sur l'entière plage d'énergie explorée. Sur les figures III-2 et III-3, les deux flèches marquées R indiquent les deux groupes de points utilisés pour les diagrammes de Boltzmann restreints. Nos résultats élargis montrent que les intensités des niveaux les plus proches du continuum d'ionisation s'alignent bien sur les droites correspondant aux diagrammes restreints. Or, en cas d'écart à l'ETL ce sont les niveaux de haute énergie qui atteignent l'équilibre les premiers (équilibre thermodynamique local partiel).¹⁴ Nos mesures indiquent donc que les niveaux du fer neutre sont en équilibre de Boltzmann et que les deux groupes de points R suffisent pour déterminer la température d'excitation bien qu'ils soient relativement éloignés de l'énergie d'ionisation.

En toute rigueur, ces diagrammes ne nous donnent aucun renseignement sur l'état d'équilibre des autres espèces neutres (Al ou impuretés, comme Mg). Cependant, nous allons ici, et pour le reste de nos travaux, faire l'hypothèse que l'excitation des lourds du plasma est la même quelle que soit l'espèce considérée. Comme leur excitation est seulement régie par les collisions électroniques, cette hypothèse semble raisonnable. Notons qu'on ne peut examiner directement l'état d'équilibre des neutres de l'aluminium puisque leurs raies sont auto-absorbées et donc, inutilisables. On peut par ailleurs remarquer que la gamme d'énergie des diagrammes du fer neutre (3.21-6.56 eV) couvre une grande partie des niveaux d'énergie de l'aluminium neutre, dont le premier niveau excité est à 3.14 eV et le potentiel d'ionisation est à 5.99 eV.¹³

Les diagrammes de Boltzmann obtenus peuvent donc être raisonnablement reliés à la distribution de population des états neutres.¹⁵ Nos résultats constituent alors un appui en faveur de l'hypothèse d'un plasma d'ablation en ETL, appui plus solide que la simple justification par le critère de McWhirter. L'équilibre de Boltzmann reflète l'importance des collisions entre électrons et lourds et permet d'assimiler la température d'excitation à la température électronique. Il indique également une thermalisation des neutres du

plasma dès 400 ns, au moins. Toutefois, l'équilibre de Boltzmann est une condition nécessaire à l'ETL, mais n'en constitue pas une preuve absolue.

La température d'excitation obtenue à partir des diagrammes étendus du fer neutre est représentée sur la figure III-4 pour les deux lasers. L'évolution de la température est similaire dans les deux cas. Elle décroît de près de 8500 K à 400 ns jusqu'à environ 4000 K à 40 μ s. Nous notons que ces profils sont comparables à ceux des figures II-3 et II-5, établis pour les deux mêmes impulsions à partir de diagrammes restreints. Ceci confirme que les diagrammes à deux groupes de points permettent une bonne mesure de la température d'excitation et ce, avec une procédure expérimentale bien plus simple.

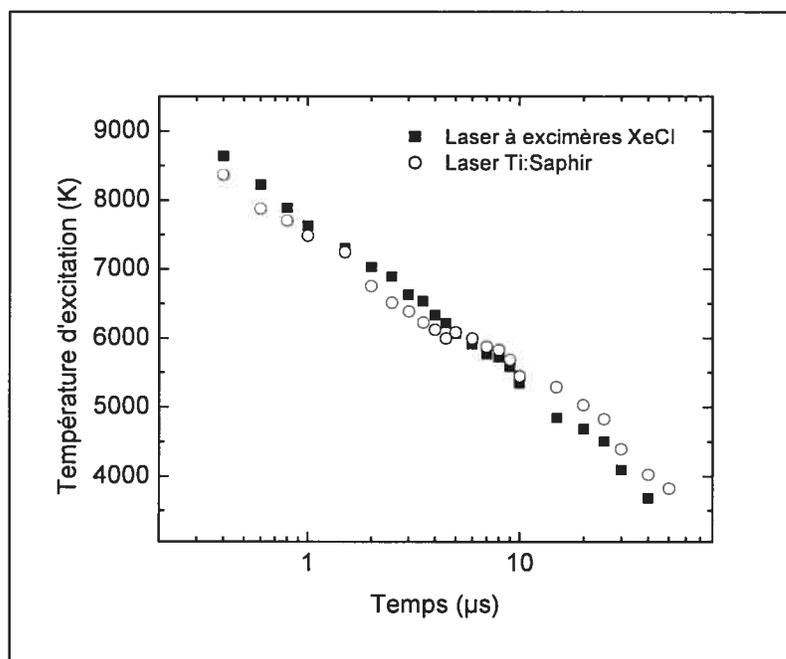


Figure III-4 : Profils temporels de la températures d'excitation obtenus pour les impulsions longues UV (■) et les impulsions ultra-courtes IR (○).

III-III-2. Diagrammes de Boltzmann des états ionisés

Que la distribution de population des états neutres soit linéaire sur un diagramme de Boltzmann est, nous l'avons dit, un élément en faveur de l'hypothèse de l'ETL. Cependant, si l'équilibre est atteint, il doit l'être pour toutes les espèces, incluant les

états ionisés. Ceci implique que la température d'excitation soit la même pour les ions que pour les neutres. Cependant, l'absence de raies facilement observables rend les mesures sur les états ioniques beaucoup plus difficiles que pour les neutres et conséquemment entachées d'incertitudes importantes.

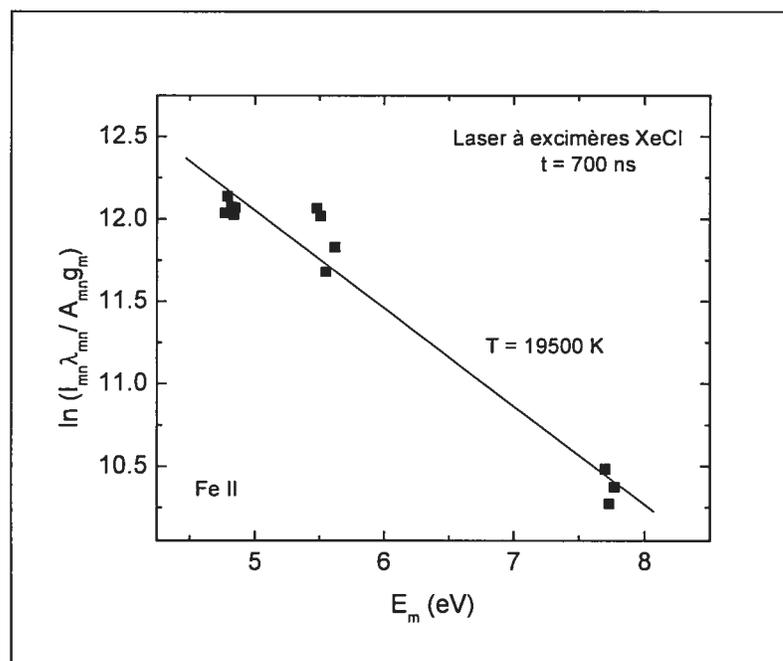


Figure III-5 : Exemple d'un diagramme de Boltzmann obtenu à partir de l'observation de raies ioniques du fer dans le cas du laser à excimères XeCl à 700 ns. Si l'on suppose ce diagramme linéaire, la température d'excitation obtenue est de 19 500 K.

En effet, trop peu de raies de l'aluminium ionique dont les probabilités de transitions soient connues sont visibles pour tracer un diagramme de Boltzmann vraiment convaincant. De la même façon, un nombre insuffisant de raies ioniques est observable pour les éléments traces les plus couramment rencontrés (Mg, Mn, Cu, Si...) à l'exception du fer. C'est donc ce dernier que nous avons utilisé pour obtenir des diagrammes. Toutefois, les raies ioniques sont émises au cours des premiers instants de la plume, c'est-à-dire quand les interférences spectrales sont les plus fortes. La présence des raies ioniques et neutres très élargies et très intenses de l'aluminium, ainsi que l'émergence des très nombreuses raies du fer neutre rendent délicate l'observation des raies ioniques du fer. C'est pourquoi seuls trois groupes de points ont pu être obtenus à

partir de 12 raies. Ces dernières se répartissent entre 259.84 et 278.37 nm et l'énergie de leurs niveaux de départ entre 4.82 et 7.70 eV à partir du fondamental de l'ion (soit encore, entre 12.72 et 15.60 eV à partir du niveau fondamental du fer neutre). Les caractéristiques spectrales de ces raies sont présentées dans l'annexe I.

Un exemple de diagramme obtenu à partir de ces raies pour le laser XeCl est donné sur la figure III-5 pour l'instant 700 ns. Sur ce diagramme, on remarque l'assez grande dispersion des points, particulièrement pour le groupe situé autour de 5.5 eV. Compte tenu des incertitudes et du nombre réduit de raies, il est assez difficile de conclure sans ambiguïté sur la linéarité du diagramme. Néanmoins, si l'on admet tout de même que les niveaux ioniques sont en équilibre de Boltzmann, comme cela est représenté sur la figure III-5, on aboutit à une température d'excitation de l'ordre de 20 000 K. Cette valeur est très nettement supérieure à celle obtenue au même temps à partir des niveaux neutres (environ 8000 K). Ainsi, on peut raisonnablement conclure que les états ionisés ne sont pas en équilibre avec les neutres.

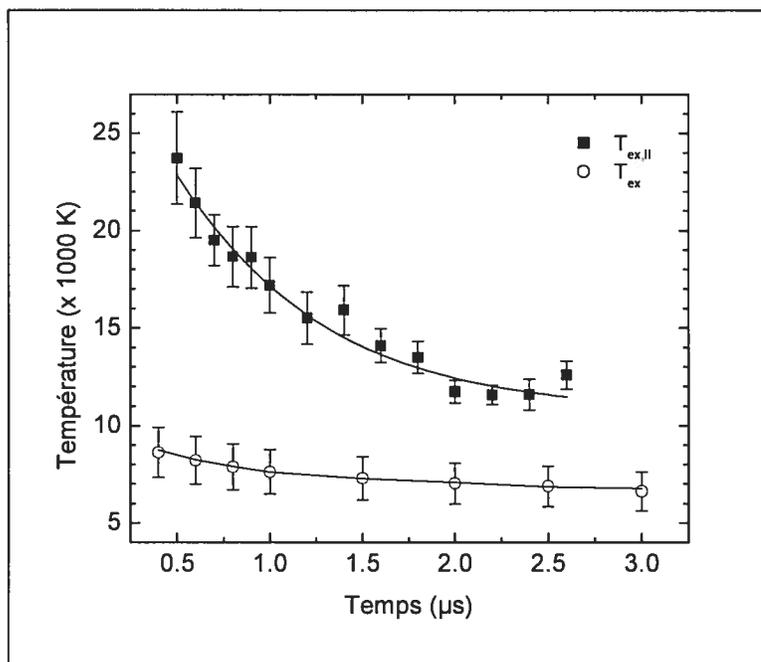


Figure III-6 : Comparaison de l'évolution temporelle de la température d'excitation déterminée pour les niveaux neutres T_{ex} (\circ) et de la température d'excitation déterminée pour les niveaux ioniques $T_{\text{ex,II}}$ (\blacksquare) si l'on suppose linéaires les diagrammes de Boltzmann du Fe II.

Pour illustration, sur la figure III-6 nous avons représenté l'évolution temporelle de la température d'excitation $T_{ex,II}$ obtenue à partir des niveaux ioniques, comparée au profil de température T_{ex} donné par les niveaux neutres. Clairement, $T_{ex,II}$ demeure systématiquement supérieure à T_{ex} sur l'intervalle de temps étudié bien que l'écart s'amenuise au cours du temps. Ceci tendrait à montrer que la plume tend ultimement vers l'équilibre, conformément à nos attentes puisque le plasma finit par s'éteindre. Cependant, on voit qu'après $2.5 \mu s$, il existe encore une différence de température d'environ $5000 K$, ce qui est considérable. Malheureusement, la disparition des raies ioniques ne nous permet pas de tracer de diagrammes pour les ions au-delà de ce temps.

Nos mesures montrent sans équivoque que l'équilibre de Boltzmann est atteint pour les états neutres. Par contre, bien que nous ayons davantage de doutes concernant les états ioniques, leur observation laissent présager un écart à l'équilibre. C'est donc du côté des niveaux ioniques que nous avons décidé de pousser la suite de notre investigation.

III-IV. La température d'ionisation

La température d'excitation T_{ex} est associée à l'équilibre entre l'excitation et la désexcitation par collisions à partir de la loi de Boltzmann. De la même façon, grâce à la loi de Saha, on peut associer une température T_{ion} , dite *température d'ionisation*, à l'équilibre entre l'ionisation par collision et la recombinaison à trois corps. À l'ETL, on s'attend à ce que la température d'ionisation et la température d'excitation aient la même valeur puisque tous les niveaux d'énergie sont en équilibre de Saha-Boltzmann (cf. § I-VI). Comparer T_{ion} à T_{ex} est donc un moyen supplémentaire de juger d'un éventuel écart à l'équilibre. Plus particulièrement, cette comparaison peut nous permettre d'apprécier la condition d'équilibre des états ionisés par rapport à celle des états neutres. Cette technique a déjà été employée par Simeonsson et Miziolek¹⁶ avec

des observations similaires à celles présentées ici, mais sans analyse réellement détaillée de la condition d'ETL.

On peut déterminer la valeur de la température d'ionisation par spectroscopie d'émission en observant une raie ionique et une raie neutre d'une même espèce chimique. Pour cela, on écrit les intensités I_{ion} et I_{neutre} correspondant à ces deux transitions à partir de la loi de Boltzmann (équations I-5 et I-10). Le rapport des deux expressions obtenues fait alors apparaître la loi de Saha. En explicitant cette dernière (équation I-6), on aboutit à :

$$\frac{I_{ion}}{I_{neutre}} = \frac{2}{n_e} \left(\frac{2\pi m_e k_B}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{gA}{\lambda} \right)_{ion} \left(\frac{\lambda}{gA} \right)_{neutre} T_{ion}^{3/2} \exp\left(-\frac{E_I + E_{ion} - E_{neutre} - \Delta E}{k_B T_{ion}} \right) \quad (III-1)$$

E et g sont respectivement les énergies et les poids statistiques des niveaux supérieurs des transitions considérées, A et λ sont les probabilités d'émission spontanée et les longueurs d'onde des raies correspondantes, et les indices *ion* et *neutre* font référence aux transitions ionique et neutre.

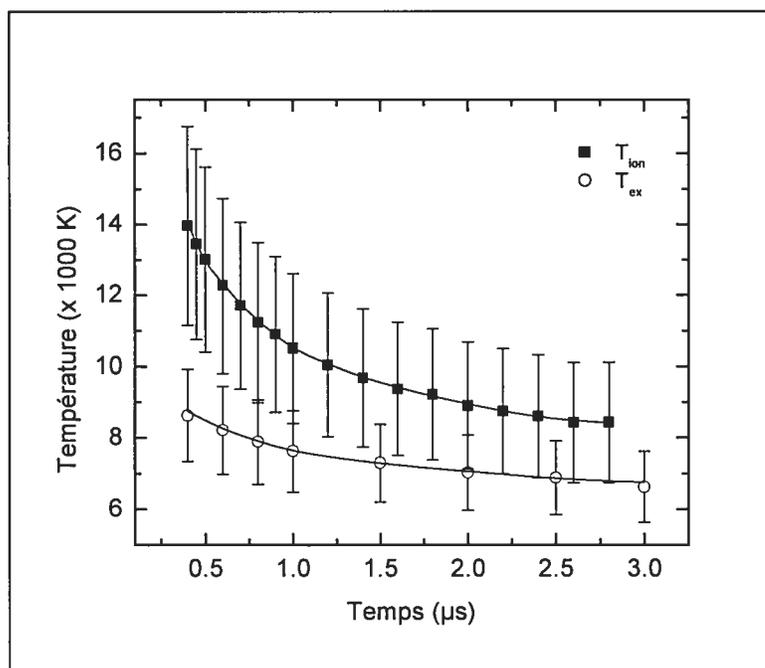


Figure III-7 : Comparaison des profils temporels des températures d'ionisation T_{ion} (■) et d'excitation T_{ex} (○) pour le plasma créé par le laser à excimères XeCl.

Pour nos mesures, nous avons utilisé la cible d'aluminium contenant 0.03 % de magnésium et avons observé les raies Mg I 285.21 nm et Mg II 279.55 nm situées sur la même fenêtre spectrale (voir l'annexe I pour leurs caractéristiques). Dans le cas du plasma créé par le laser à excimères XeCl, l'évolution temporelle de la température d'ionisation est donnée sur la figure III-7 comparativement à celle de la température d'excitation. On peut y voir que T_{ex} est supérieure à T_{ion} , mais que l'écart entre les deux températures décroît quand le temps augmente, de la même manière que $T_{ex,II}$ se rapprochait de T_{ex} sur la figure III-6. Les barres d'erreur des mesures, qui incluent les incertitudes sur les probabilités de transition, celles sur la densité électronique et les erreurs statistiques, se recoupent même à partir de 800 ns. Néanmoins, T_{ion} reste toujours au dessus de T_{ex} . Dans le cas du laser Ti:Saphir, nous obtenons des résultats similaires.

Dans une de nos publications,¹¹ nous avons suggéré que l'écart entre T_{ion} et T_{ex} pourrait être dû au fait que les ions et les neutres du plasma ne se distribuent peut être pas de la même manière dans la plume. Si tel est le cas, les intensités mesurées des raies ioniques et celles des raies neutres ne sont pas intégrées sur le même volume du plasma, de sorte que le rapport I_{ion}/I_{neutre} conduirait à une valeur erronée de T_{ion} . Cependant, comme nous le verrons au chapitre IV, nos mesures effectuées avec résolution spatiale ont montré que la densité électronique est uniforme dans la plume d'ablation et que les variations spatiales de la température sont assez modestes. Dans ces conditions, il apparaît peu probable que ions et atomes neutres soient répartis sur des volumes bien différents.

Un autre phénomène qui pourrait éventuellement expliquer l'écart entre les deux températures serait l'auto-absorption de la raie Mg I 285.21 nm. En effet, cette raie est liée au niveau fondamental du magnésium neutre (cf. annexe I). En cas d'auto-absorption, l'intensité I_{neutre} nous apparaîtrait plus faible qu'elle ne devrait l'être, conduisant à un rapport I_{ion}/I_{neutre} apparent trop grand et à une mesure trop élevée de la température d'ionisation. Toutefois, notre cible d'aluminium ne contient que 0.03 % de magnésium, de sorte que l'hypothèse de l'auto-absorption est peu plausible. De plus, même une diminution d'un facteur deux de l'intensité de la raie neutre ne suffirait pas à combler l'écart entre les deux températures.

Ainsi, la différence de température ne s'explique que par un écart à l'équilibre. Toutefois, puisque les diagrammes de Boltzmann des raies du fer neutre restent linéaires en tout temps sur une gamme d'énergie assez étendue, il est vraisemblable de penser que les niveaux neutres du plasma sont assez proches de l'ETL et que ce sont les niveaux ioniques qui s'en écartent. Cette hypothèse permettrait alors d'expliquer l'évolution temporelle des températures d'excitation et d'ionisation.

Selon cette idée en effet, la raie Mg I 285.21 nm étant issue du niveau d'énergie à 4.35 eV, on s'attend à ce que son intensité mesurée I_{neutre} soit celle prévue à l'ETL. Le fait que T_{ion} soit supérieure à T_{ex} suggère alors que la valeur de I_{ion} est trop grande par rapport à celle attendue et, donc, que les états ionisés sont surpeuplés par rapport à ce que l'on devrait avoir à l'ETL. Au fur et à mesure que les niveaux ioniques se dépeuplent, la température d'ionisation devrait tendre vers la température d'excitation comme on l'observe sur la figure III-7. Malheureusement, n_e (et donc T_{ion}) cesse d'être déterminable avant que l'on puisse vérifier si les deux températures se rejoignent.

Une telle surpopulation des niveaux ioniques, très certainement attribuable à un déséquilibre entre l'ionisation et la recombinaison, expliquerait également pourquoi la valeur de $T_{\text{ex,II}}$ est supérieure à T_{ex} . En effet, $T_{\text{ex,II}}$ représente la valeur de la température que devrait avoir le plasma en ETL pour que les états ioniques soient peuplés en accord avec les lois de Saha et Boltzmann et que leur population soit celle conduisant à nos mesures d'intensité. Si ces états sont surpeuplés, $T_{\text{ex,II}}$ apparaît alors plus élevée que la température électronique du plasma que nous estimons par T_{ex} . Pour les mêmes raisons, la valeur de T_{ion} déterminée à partir du rapport d'intensité entre une raie ionique et une raie neutre, est supérieure à celle de T_{ex} .

III-V. Calcul des intensités spectrales à l'équilibre thermodynamique

Pour préciser notre hypothèse quant à l'écart à l'équilibre des niveaux ionisés, nous avons comparé les intensités des raies spectrales du plasma attendues selon les lois de

l'ETL à celles déterminées expérimentalement. Les intensités théoriques ont été calculées à partir des valeurs expérimentales de la densité électronique, en supposant que la température du plasma est celle donnée par la température d'excitation des neutres. Les calculs ont été effectués pour les deux raies observées au paragraphe précédent, à savoir Mg I 285.21 nm et Mg II 279.55 nm (issue du niveau à 4.43 eV de l'ion magnésium), et pour la raie Al II 281.62 nm issue du niveau de l'ion aluminium à 11.82 eV.¹³ Les valeurs calculées et expérimentales de leurs intensités sont données sur les figures III-8, III-9 et III-10. Les premières sont représentées par les courbes en trait plein et les secondes, par des points. Les courbes en pointillé, quant à elles, représentent l'incertitude sur le calcul due aux erreurs expérimentales sur les mesures de n_e et T_{ex} ($\Delta n_e = 20\%$ et $\Delta T_{ex} = 20\%$).

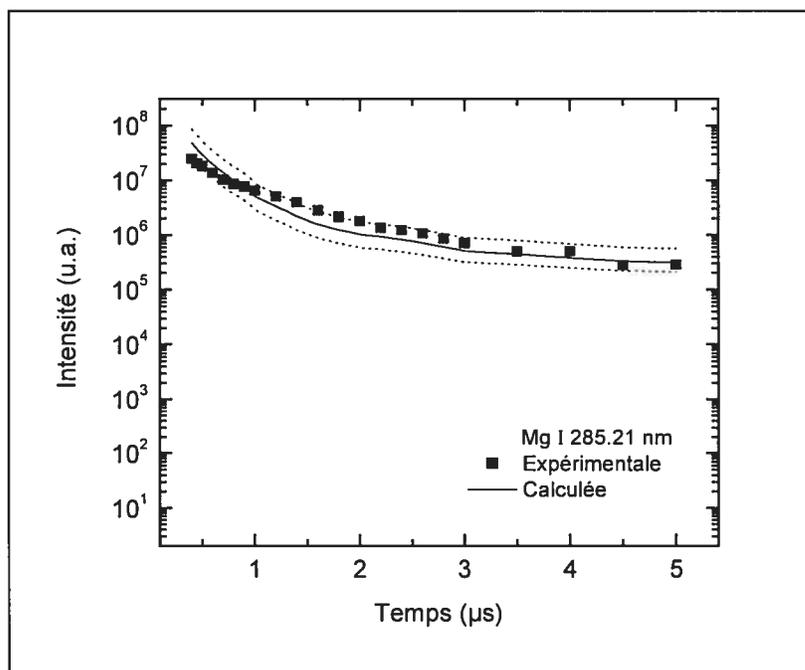


Figure III-8 : Comparaison entre les valeurs expérimentale (■) et calculée (—) de l'intensité de la raie Mg I 285.21 nm dans le cas du laser Ti:Saphir. Les lignes en pointillé représentent les erreurs découlant des incertitudes expérimentales sur la densité électronique et la température d'excitation. La normalisation est faite sur le point à 5 μ s.

Comme nous n'avons pas étalonné le système d'acquisition de manière absolue, les intensités expérimentales ne sont que des grandeurs relatives. Étant enregistrées

simultanément sur une même courte plage de longueur d'onde (sur laquelle la réponse spectrale peut être considérée constante), elle sont toutefois parfaitement comparables entre elles. Néanmoins, si l'on veut comparer les observations et les calculs, il est nécessaire de normaliser ces valeurs pour une raie et un instant donné. Nous avons choisi d'effectuer la normalisation de manière à faire coïncider les valeurs expérimentale et calculée de la raie Mg I 285.21 nm à 5 μ s. Ce choix est arbitraire, mais s'appuie sur le fait que les neutres semblent être en ETL et ce, d'autant plus que l'on attend suffisamment longtemps. On s'attend donc à ce que, dans de telles conditions, la valeur expérimentale de l'intensité rejoigne la valeur théorique. Sur la figure III-8, on voit que l'accord calcul-expérience pour cette raie demeure excellent en tout temps de notre plage de données. Cela signifie donc que le niveau supérieur de la transition est en équilibre de Saha-Boltzmann en tout temps.

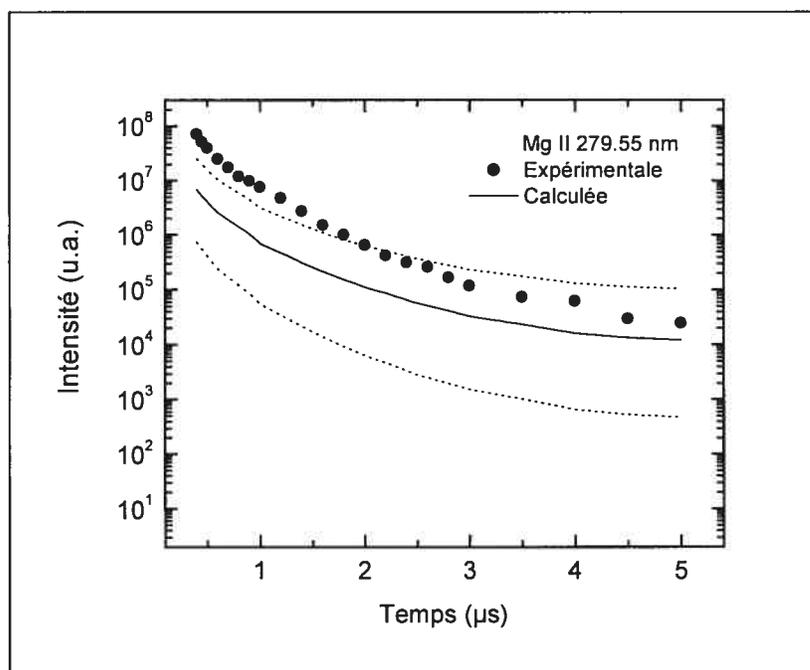


Figure III-9 : Comparaison entre les valeurs expérimentale (●) et calculée (—) de l'intensité de la raie Mg II 279.55 nm dans le cas du laser Ti:Saphir. Les lignes en pointillé représentent les erreurs découlant des incertitudes expérimentales sur la densité électronique et la température d'excitation. Le facteur de normalisation est le même que celui employé pour la figure III-8.

En conservant le même facteur de normalisation, nous avons comparé les résultats expérimentaux aux valeurs calculées pour les autres raies. Sur la figure III-9, on peut voir que l'intensité expérimentale de la raie ionique du magnésium est plus grande que prévue par les lois de l'ETL, même en prenant compte des incertitudes. Toutefois, l'écart s'amenuise fortement quand le temps augmente et, à 4 ou 5 μs , intensités expérimentale et calculée correspondent assez bien. Ainsi, le niveau dont est issue la raie ionique du magnésium apparaît initialement surpeuplé par rapport à ce à quoi on s'attendrait si le plasma était en ETL. Lorsque le plasma se refroidit, le niveau se dépeuple et se rapproche de l'équilibre.

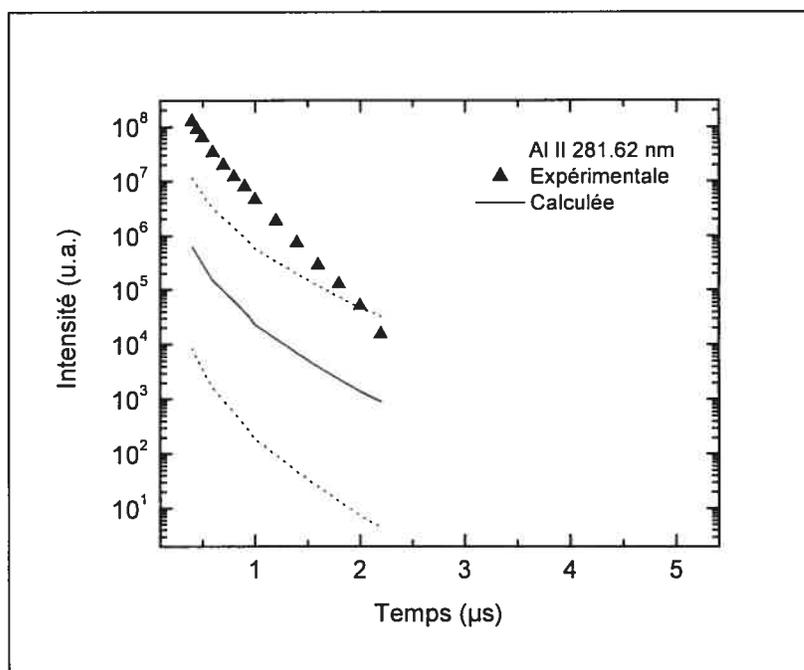


Figure III-10 : Comparaison entre les valeurs expérimentale (\blacktriangle) et calculée (—) de l'intensité de la raie Al II 281.62 nm dans le cas du laser Ti:Saphir. Les lignes en pointillé représentent les erreurs découlant des incertitudes expérimentales sur la densité électronique et la température d'excitation. Le facteur de normalisation est le même que celui employé pour la figure III-8.

Pour la raie de l'aluminium ionique, issue d'un niveau d'énergie encore plus élevé, le désaccord initial est lui-même plus important (par plus de deux ordres de grandeur) comme on peut le constater sur la figure III-10. Encore une fois, l'intensité

expérimentale semble tendre vers la valeur calculée si l'on attend suffisamment longtemps. La raie disparaît toutefois trop tôt pour que l'on puisse être certain que le niveau dont elle est issue finit par atteindre l'équilibre.

En résumé, si l'on prend l'équilibre de Boltzmann comme référence pour la plume d'ablation, il apparaît sur les figures III-9 et III-10 que les niveaux ioniques sont surpeuplés par rapport à la valeur attendue. Cette surpopulation s'amointrit au cours du temps alors que le plasma se refroidit et les niveaux ioniques semblent atteindre l'équilibre au bout de plusieurs microsecondes. On note également que l'écart à l'équilibre est d'autant plus marqué que l'énergie du niveau est élevée. Cette dernière observation s'explique par la très grande sensibilité de la population des niveaux ioniques en fonction de la température. En effet, les énergies impliquées dans le cas de la raie de l'ion de magnésium sont de 4.43 eV depuis le niveau fondamental de l'ion et de 12 eV depuis le fondamental du neutre. Pour la raie ionique de l'aluminium, le niveau excité est à 11.82 eV du fondamental de l'ion, soit 17.81 eV du fondamental du neutre. Par comparaison, si l'on associe T_{ex} à la température des électrons T_e , l'énergie cinétique moyenne des électrons est de 1.1 eV au maximum (correspondant à 8500 K). Ainsi, plus l'énergie d'un niveau est élevée, plus son excitation est tributaire des électrons provenant de la queue de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Une très légère modification du nombre des électrons dans la queue de la FDEE a alors des répercussions importantes sur l'ionisation et l'excitation des niveaux ioniques. Cette sensibilité est d'ailleurs bien illustrée par les incertitudes sur le calcul des intensités. On voit en effet sur les figures III-8 à III-10 que les barres d'erreur augmentent très fortement avec l'énergie du niveau considéré. Ces incertitudes dépendent, par contre, assez peu de l'erreur sur la densité électronique. La surpopulation des niveaux ioniques semblerait donc indiquer que la queue de la FDEE est elle-même légèrement surpeuplée par rapport à la distribution en énergie attendue à l'ETL.

Finalement, indiquons que nous trouvons des résultats parfaitement similaires pour le cas du laser à excimères XeCl. D'une part, les intensités relatives des trois raies obtenues avec ce laser sont tout à fait comparables à celles présentées pour le Ti:Saphir. D'autre part, les valeurs de la température d'excitation et de la densité électronique étant

les mêmes pour les deux lasers (cf. figures III-1 et III-4), le calcul des intensités aboutit aux mêmes valeurs théoriques.

III-VI. Interprétation : non-stationnarité du plasma

Afin d'expliquer les résultats présentés dans ce chapitre, il faut se rappeler que l'hypothèse de l'ETL est définie pour des milieux stationnaires. Or, la plume d'ablation se détend. Selon la vitesse d'expansion, il serait possible qu'elle soit non stationnaire vis-à-vis de l'équation de Saha. D'après les travaux de Capitelli *et al.*,⁴ la compensation ionisation-recombinaison n'a plus lieu si le temps caractéristique de mise en équilibre de l'ionisation $\tau_{\text{ion}} = (n_L k_{\text{ion}})^{-1}$ est supérieur au temps caractéristique d'expansion du plasma τ_{exp} . Ici, on note n_L la densité des particules lourdes (ions et neutres) et k_{ion} le taux d'ionisation. D'après les figures III-1 et III-4, $n_e \approx 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $T \approx 7500 \text{ K}$ à $1 \mu\text{s}$. En utilisant ces valeurs dans l'équation de Saha, on calcule que $n_L \approx 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $1 \mu\text{s}$. De plus, en utilisant la formule donnée par McWhirter¹⁷ pour le taux d'ionisation, on obtient $k_{\text{ion}} \approx 10^{12} \text{ cm}^3/\text{s}$ pour l'aluminium. Ainsi, $\tau_{\text{ion}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ s}$. D'autre part, le temps d'expansion peut être relié à la dimension d de la tache focale du laser et à la vitesse d'expansion du plasma v par $\tau_{\text{exp}} = d/v$. Dans nos expériences, le diamètre de la tache focale sur la cible est $d \approx 0.7 \text{ mm}$ et la vitesse d'expansion est approximée à $v \approx 1 \text{ mm}/\mu\text{s}$ à $1 \mu\text{s}$ (nous verrons au chapitre IV qu'il s'agit d'une bonne estimation de la vitesse d'expansion). La valeur de τ_{exp} est donc estimée à $7 \times 10^{-7} \text{ s}$, ce qui est 3 fois plus petit que celle de τ_{ion} . Ainsi, aux temps inférieurs ou de l'ordre de la μs , l'expansion du plasma est encore trop rapide pour que la population ionique ait le temps d'atteindre l'équilibre, ce qui expliquerait d'ailleurs pourquoi les états ionisés sont surpeuplés par rapport à l'ETL.

D'après ce raisonnement, la loi de Saha ne serait donc pas encore valide à $1 \mu\text{s}$ et, *a fortiori*, pour les temps antérieurs. Nous montrerons au chapitre suivant que la vitesse du

plasma diminue pour des temps plus élevés. Ainsi, τ_{exp} devrait croître pour rejoindre τ_{ion} à un temps supérieur à 1 μs . Le plasma devrait alors atteindre un état stationnaire vis-à-vis de la loi de Saha, en accord avec les évolutions temporelles des intensités des raies ioniques observées sur les figures III-9 et III-10 ainsi qu'avec celle de la température d'ionisation sur la figure III-7. Toutefois, nous ne disposons pas de suffisamment d'éléments théoriques (quantification de l'écart à l'ETL et connaissance précise des taux) et expérimentaux (entre autres, absence de mesures simultanées de n_e et T_{ex}) pour nous permettre une interprétation plus quantitative pour des temps bien supérieurs à 1 μs .

III-VII. Bilan sur l'ETL

Dans ce chapitre, nous avons constaté à quel point la preuve de l'établissement de l'équilibre au sein de la plume d'ablation est complexe.

Nous avons montré sans ambiguïté que les états neutres du plasma entre 3.21 et 6.56 eV sont en équilibre de Boltzmann, nos diagrammes couvrant une assez grande plage d'énergie et restant indiscutablement linéaires entre 400 ns et 40 μs . Nous avons également vu que les niveaux ioniques sont surpeuplés par rapport à nos attentes, ce qui se traduit par des températures d'ionisation et d'excitation des ions nettement supérieures à la température d'excitation des neutres. Cela peut être expliqué d'une part, par une expansion très rapide de la plume, la rendant non stationnaire vis-à-vis de la loi de Saha, et d'autre part, par une surpopulation de la queue de la FDEE, c'est-à-dire des électrons impliqués dans l'ionisation. Selon cette représentation, lorsque l'expansion du plasma ralentit et que ce dernier s'éteint, les niveaux de haute énergie devraient se dépeupler et se rapprocher de l'équilibre des neutres. C'est effectivement ce que nous observons, à partir de l'intensités de raies ou par la comparaison des températures d'ionisation et d'excitation des neutres.

Nous concluons donc que les neutres du plasma sont dans un état proche de l'ETL, alors que les ions s'en écartent. En d'autres termes, bien que la plume d'ablation ne soit pas, dans l'absolu, à l'équilibre thermodynamique local, la température d'excitation des neutres semble être une excellente estimation de la température électronique, même si elle ne décrit pas les détails de la queue de la FDEE. Le cadre pratique de travail que représente l'ETL peut donc raisonnablement être utilisé pour décrire le plasma par une température unique, pour le modéliser ou même pour calculer des intensités de raies, tant que l'on ne considère pas des niveaux d'énergie trop élevée.

Un des résultats importants de cette étude est la validation de la mesure de la température par les diagrammes de Boltzmann restreints, ce qui confirme les résultats présentés au chapitre précédent et ceux présentés par d'autres auteurs. Par la suite, nous nous contenterons donc de déterminer la température à partir des diagrammes à sept raies, ce qui facilite grandement les mesures.

Finalement, d'après les observations du chapitre II et la similitude des résultats obtenus au cours du présent chapitre pour les deux lasers employés, nous pensons que l'état thermodynamique du plasma demeure le même, quels que soient les paramètres de l'impulsion laser utilisée.

III-VIII. Références

- 1 A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti et E. Tognoni, *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*, Applied Spectroscopy **53**(8), 960-964 (1999).
- 2 H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964, Équations 6-55 et 6-60, pp. 148-151.
- 3 R. W. P. McWhirter, « Spectral Intensities », in *Plasma Diagnostic Techniques*, édité par R. H. Huddlestone et S. L. Leonard, Academic Press, New York, 1965, équation 10 du Chap. 5, p. 206.
- 4 M. Capitelli, F. Capitelli et A. Eletsii, *Non-Equilibrium and Equilibrium problems in Laser-Induced Plasmas*, Spectrochimica Acta Part B **55**(6), 559-574 (2000).
- 5 J. Margot, *Studies of Emission Spectra in Helium Plasmas at Atmospheric Pressure and Local Thermodynamical Equilibrium*, Physics of Plasmas **8**(5), 2525-2531 (2001).
- 6 J. Jonkers, H. P. C. Vos, J. A. M. van der Mullen et E. A. Timmermans, *On the Atomic State Densities of Plasmas Produced by the "torche à injection axiale"*, Spectrochimica Acta Part B **51**(5), 457-465 (1996).
- 7 Y.-I. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem, Y.-Y. Teng et J. Sneddon, *Interaction of a Laser Beam with Metals. Part II: Space-Resolved Studies of Laser-Ablated Plasma Emission*, Applied Spectroscopy **46**, 436-441 (1992).
- 8 R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci and F. Capitelli, *Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy to the Analysis of Metal in Soils*, Applied Physics A **69**, S175-S178 (1999).
- 9 M. Sabsabi et P. Cielo, *Quantitative Analysis of Aluminium Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Plasma Characterization*, Applied Spectroscopy **49**(4), 499-507 (1995).
- 10 J. A. Aguilera et C. Aragón, *A Comparison of the Temperatures and Electron Densities of Laser-Produced Plasmas Obtained in Air, Argon and Helium at Atmospheric Pressure*, Applied Physics A **69**, S475-S478 (1999).

- 11 B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal et Y. von Kaenel, *Temporal Characterization of Femtosecond Laser Pulses Induced Plasma for Spectrochemical Analysis of Aluminum Alloys*, Spectrochimica Acta Part B **56**(6), 987-1002 (2001).
- 12 B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston et O. Barthélemy, *Influence of the Laser Pulse Duration on Laser-Produced Plasma Properties*, Plasma Sources Science and Technology **13**(2), 223-230, 2004.
- 13 Base de données en ligne de spectres atomiques du National Institute of Standards and Technology (NIST Atomic Spectra) :
http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd
- 14 H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964, Chap. 6, p. 129.
- 15 J. A. M. van der Mullen, *On the Atomic State Distribution Function in Inductively Coupled Plasmas I. Thermodynamic Equilibrium Considered on the Elementary Level*, Spectrochimica Acta B **44**(11), 1067-1080 (1989).
- 16 J. B. Simeonsson et A. W. Miziolek, *Time-Resolved Emission of ArF-Laser-Produced Microplasmas*, Applied Optics **32**(6), 939-947 (1993).
- 17 R. W. P. McWhirter, « Spectral Intensities », in *Plasma Diagnostic Techniques*, édité par R. H. Huddlestone et S. L. Leonard, Academic Press, New York, 1965, Chap. 5, p. 201.

Chapitre IV

RÉSOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DU PLASMA D'ABLATION - CARACTÉRISATION DE L'EXPANSION

Dans ce dernier chapitre, nous allons approfondir la caractérisation du plasma d'ablation en nous intéressant à son évolution spatiale. Dans un premier temps, nous présenterons l'observation de la plume par photographie rapide, le moyen le plus simple pour décrire l'expansion du plasma et visualiser sa géométrie. Puis, nous exposerons l'étude réalisée avec résolution spatio-temporelle des mesures. Nous détaillerons les modifications apportées au montage expérimental de façon à pouvoir collecter la lumière émise uniquement par une zone limitée de la plume d'ablation. Nous donnerons alors les résultats obtenus dans le cadre d'une résolution unidimensionnelle (1D) dans la direction normale à la surface de la cible. En particulier, nous examinerons les profils spatiaux de la densité électronique et de la température d'excitation du plasma obtenus pour différents types d'impulsion laser. Finalement, nous compléterons notre étude par une résolution bidimensionnelle (2D).

Pour replacer nos travaux par rapport à la littérature scientifique, indiquons que plusieurs études de plasmas d'ablation avec résolution spatiale ont été publiées. Toutefois, la plupart du temps, les observations sont intégrées temporellement, que ce soit dans l'air ambiant,¹ sous atmosphère contrôlée (Ar, He, O₂, N₂...) à pression atmosphérique^{2,3} ou à basse pression^{4,5,6,7} (voir également la revue établie par Capitelli *et al.*⁸). Quelques mesures résolues temporellement ont quand même été réalisées sous environnement atmosphérique, mais les profils spatiaux de température et de densité électronique, à une^{9,10,11} ou deux dimensions,^{12,13,14} ne sont donnés que pour un nombre restreint de temps d'observation. Elles ne permettent donc pas de se faire une idée complète de l'évolution spatio-temporelle du plasma. Enfin, à notre connaissance,

aucune de ces études ne s'est véritablement intéressée à examiner l'effet des paramètres du laser sur l'évolution spatiale de la plume.

IV-I. Photographie rapide de la plume d'ablation

La photographie du plasma ne nous donne que des informations qualitatives ou semi-quantitatives. Elle nous permet néanmoins d'apprécier la détente de la plume dans l'air ambiant et nous servira de référence lors de l'interprétation des mesures résolues spatialement.

Les clichés sont pris à l'aide de la caméra CCD intensifiée. La synchronisation de la prise de vue avec la création de la plume est réalisée avec le système déjà employé pour la résolution temporelle de nos mesures tel que décrit au chapitre II. Afin d'obtenir des images figées de l'expansion du plasma comparables entre elles, nous avons utilisé une durée d'acquisition du signal de 10 ns quel que soit l'instant d'observation. Ici, la caméra CCD est mise en place sans spectromètre et la reprise d'image est assurée par un objectif photographique (Tamron 90 mm F/2.5, macro 1:2). Aucune dispersion spectrale n'est effectuée et toute la lumière émise par le plasma est enregistrée par la CCD. Toutefois, pour certains clichés, nous avons utilisé des filtres passe-bande interférentiels (280 ± 5 nm et 396.1 ± 1.5 nm) afin de limiter nos observations à l'émission spectrale dans le voisinage de deux raies intenses du plasma, à savoir Al II 281.62 nm et Al I 396.15 nm.

Un schéma du montage est représenté sur la figure IV-1. Pour ces expériences, nous avons utilisé le laser à excimères XeCl (10 ns, 308 nm). Le faisceau est focalisé perpendiculairement sur la surface de la cible, parallèlement à l'axe noté z sur la figure. La fluence est de 10 J/cm^2 . De plus, nous avons placé l'axe optique du système objectif-caméra parallèlement à la surface de la cible, le long de l'axe x. Ainsi, les photographies sont prises « de côté », dans le plan (y,z).

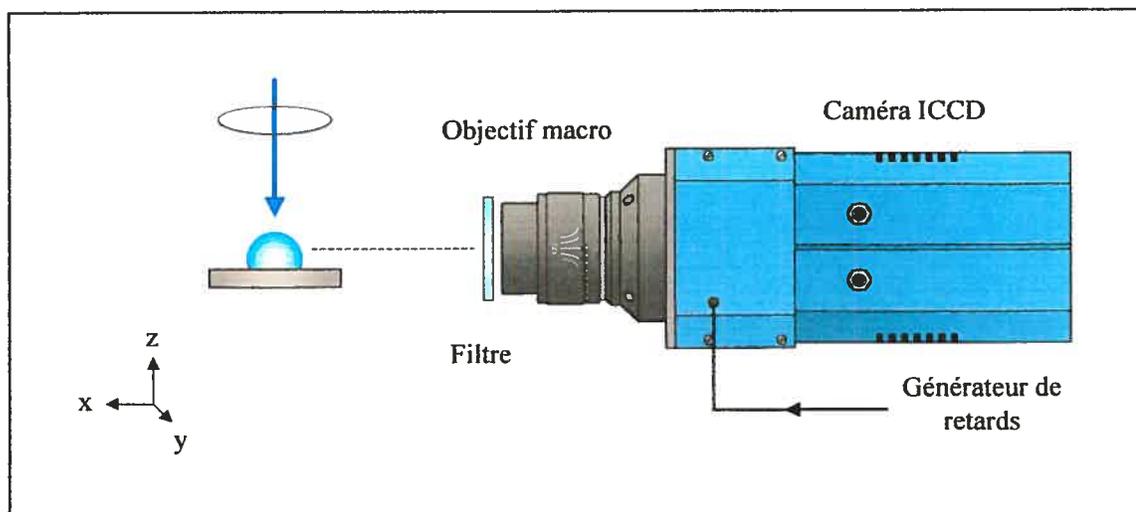


Figure IV-1 : Schéma du montage expérimental mis en place pour effectuer la photographie rapide de la plume d'ablation.

Des exemples d'images obtenues sont donnés sur la figure IV-2. Le bord gauche de chaque photo représente la surface de la cible d'aluminium et le temps indiqué sur les clichés est l'instant du début de l'acquisition par rapport à la création du plasma. La série (a) a été obtenue avec intégration spectrale de la lumière. On y voit clairement que la plume d'ablation est de forme hémisphérique et qu'elle grossit entre 10 et 100 ns. Pour des temps plus longs, la plume semble s'éteindre. En fait, l'intensité des raies diminue, ce qui provoque cette impression, même si le plasma continue d'exister pour des durées allant jusqu'à plusieurs dizaines de microsecondes. Ceci montre que pour obtenir des signaux significatifs après 100 ns, il faut accroître la durée d'intégration. D'après ces images, les dimensions de la plume sont typiquement de l'ordre du millimètre.

Les photographies (b) et (c) ont respectivement été prises avec les filtres centrés sur la raie ionique et la raie neutre de l'aluminium à 30 ns. Ces clichés permettent de visualiser la répartition spatiale des ions et des neutres dans le plasma, du moins pour les temps les plus courts. Mentionnons qu'il s'agit bien sûr des atomes excités sur les niveaux supérieurs des transitions Al II 281.62 nm et Al I 396.15 nm et non des atomes dans leur état fondamental. On note que leurs distributions sont à peu près réparties sur une demi-sphère, même si les neutres s'étaient davantage le long de la surface de la

cible. La superposition de ces deux photos donne une image du plasma d'aluminium proprement dit. Ce dernier apparaît quasiment hémisphérique, mais plus petit que la plume observée avec intégration spectrale au même temps sur la série (a). Cette différence de dimension peut être attribuée à la présence d'un plasma d'air entourant le plasma d'aluminium. Le plasma primaire d'ablation est créé à partir du matériau de la cible par ablation laser. Lors de son expansion, il délivre de l'énergie à l'atmosphère ambiante par rayonnement et conduction, ainsi que par le biais de l'onde de choc. On aboutit alors à l'allumage d'un plasma secondaire à partir du gaz environnant. Ce phénomène est déjà connu et il existe même plusieurs modèles décrivant le transfert d'énergie au gaz ambiant et la création du plasma secondaire.^{15,16} Toutefois, dans la limite de notre étude, nous ne nous sommes pas intéressés au plasma d'air et avons uniquement caractérisé les propriétés spatiales de la plume d'aluminium.

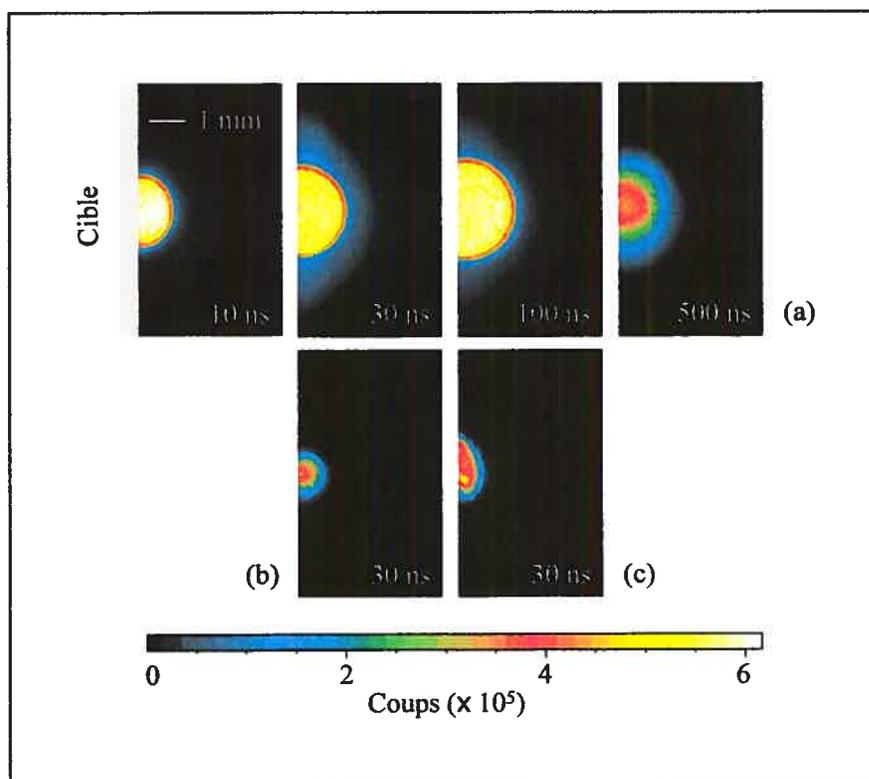


Figure IV-2 : Photographie du plasma d'ablation en vue latérale : (a) expansion de la plume à différents retards en l'absence de résolution spectrale ; (b) émission des ions Al II (280 ± 5 nm) ; (c) émission des atomes neutres Al I (396.1 ± 1.5 nm).

IV-II. Réalisation expérimentale de la résolution spatio-temporelle

Le montage expérimental utilisé pour réaliser la résolution spatiale est schématisé sur la figure IV-3. Ce dispositif est similaire à celui employé précédemment pour les mesures intégrées spatialement (figure II-1), les instruments étant les mêmes et la résolution temporelle des mesures étant menée de la même manière. Seule la façon de recueillir la lumière du plasma diffère.

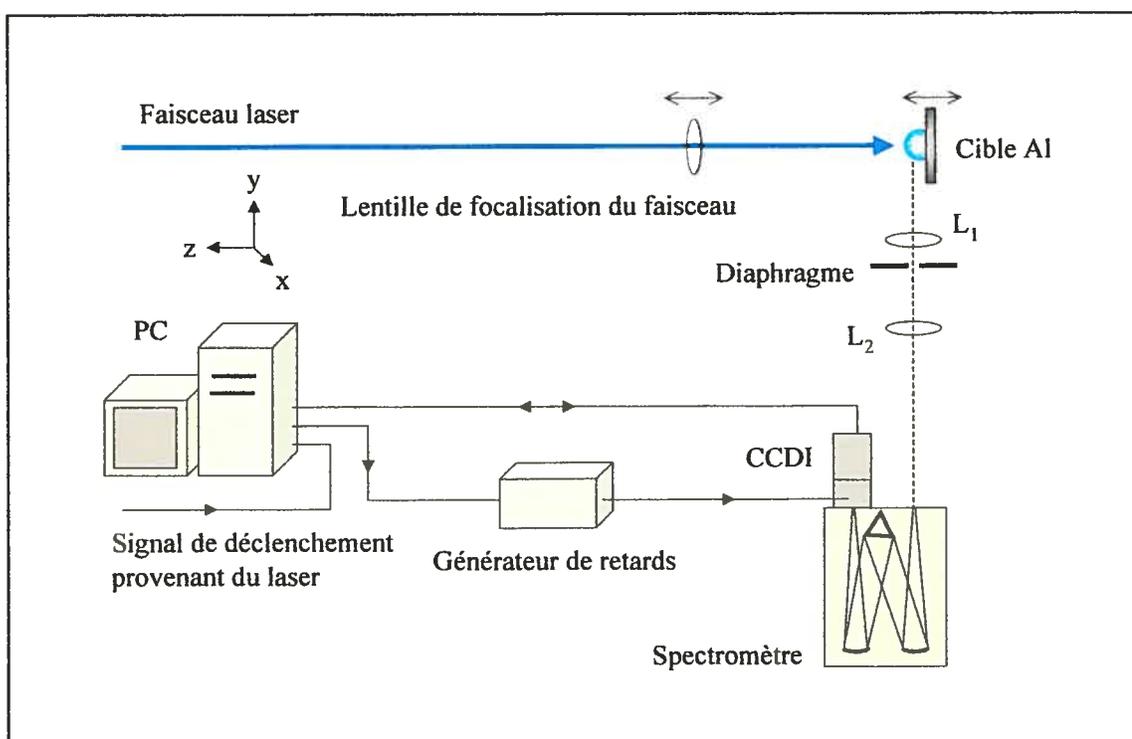


Figure IV-3 : Schéma du dispositif expérimental permettant d'observer le plasma d'ablation avec résolution spatio-temporelle.

Dans cette configuration, le faisceau laser est focalisé sur la cible perpendiculairement au plan de la surface. En conservant la même convention d'orientation que celle de la figure IV-1, l'axe du faisceau est identifié comme l'axe z. Quant à l'axe optique du système de détection (spectromètre et lentilles) que l'on définit comme l'axe x, il est positionné normalement par rapport à l'axe du faisceau laser. De

plus, la hauteur de la fente d'entrée du spectromètre est alignée avec l'axe y , perpendiculairement au plan (x,z) . Ainsi, la collection de la lumière est effectuée parallèlement à la surface de la cible.

Les longueurs focales des lentilles de reprise d'image L_1 et L_2 sont respectivement de 10 et 20 cm. Elles forment donc une image du plasma agrandie par un facteur 2 sur la fente d'entrée du spectromètre. Cette dernière, d'une largeur de $50\ \mu\text{m}$, permet donc l'observation d'une « tranche de plasma » dans le plan (x,y) et les mesures d'intensité de raie (et donc de température et de densité) sont des valeurs intégrées sur le volume de cette tranche. Un diaphragme circulaire de 1.5 cm de diamètre est placé derrière la lentille L_1 pour réduire les aberrations sphériques et augmenter la résolution du système optique. Avec ce système, nous avons obtenu une résolution spatiale, c'est-à-dire une épaisseur de la tranche de plasma visualisée, de $150\ \mu\text{m}$.

La cible est montée sur une platine micrométrique et est progressivement déplacée le long de l'axe z par intervalle de $150\ \mu\text{m}$. De la sorte, l'image formée sur la fente d'entrée du spectromètre provient de tranches de plasma obtenues à différentes positions z . Évidemment, la lentille de focalisation du faisceau laser est également déplacée de la même distance afin de maintenir identique la fluence sur cible. Ainsi, on réalise une résolution spatiale 1D de l'observation de la plume.

Pour chaque position z , le signal provenant de l'émission du plasma est enregistré dans deux régions spectrales. La première fenêtre contient les sept raies du fer utilisées pour la détermination de la température (figure I-7). La seconde est centrée sur la raie Al II 281.62 nm (figure I-9) et inclut également les raies du magnésium utilisées dans les deux chapitres précédents. Les différents retards et durées d'acquisition choisis pour la résolution temporelle sont présentés en annexe II.

Une fois encore, nous nous sommes intéressés à l'effet des paramètres de l'impulsion laser sur les propriétés de la plume en suivant la même procédure que celle décrite au paragraphe II-I. Nous avons donc utilisé le laser Nd:YAG à sa fréquence nominale et à ses deuxième et quatrième harmoniques ($\lambda_L = 1064, 532$ et $266\ \text{nm}$) et le laser Ti:Saphir à trois durées d'impulsion ($\tau = 80\ \text{fs}, 3\ \text{ps}$ et $270\ \text{ps}$). Dans tous les cas, les impulsions laser ont une énergie de 40 mJ et sont focalisées sur une surface de $0.4\ \text{mm}^2$, ce qui correspond à une fluence de $10\ \text{J}/\text{cm}^2$.

Notre procédure expérimentale habituelle a été respectée, sauf en ce qui concerne le déplacement de la cible d'aluminium dans le plan parallèle à sa surface. En effet, pour limiter les fluctuations de position liées au mouvement mécanique, nous avons maintenu la cible fixe pendant la prise de données. Cependant, nous avons procédé à un déplacement manuel dans le plan (x,y) à l'aide de platines micrométriques toutes les trois séries d'acquisitions pour éviter la formation de cratère sur la surface de la cible. La présence d'un tel cratère modifierait non seulement les conditions de focalisation, mais compliquerait également l'observation de la plume. Le nombre d'impulsions accumulées pour un même spectre est de 50 pour les tirs IR et visible du laser Nd:YAG et de 25 pour les tirs UV (qui pour des mêmes fluence et durée, ablatent plus de matière). Pour le laser Ti:Saphir, ce nombre est de 40 pour $\tau = 3$ et 270 ps et de 25 pour $\tau = 80$ fs. Le nombre de tirs accumulés sur un même point de la surface de la cible est compris entre 300 et 650.

IV-III. Résolution spatiale 1D

IV-III-1. Cas d'une impulsion longue IR

Nous allons commencer la présentation de nos résultats en détaillant le cas de l'impulsion émise à 1064 nm par le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns). Sur la figure IV-4, nous avons tracé les profils de densité électronique obtenus le long de la direction z (que nous appellerons également direction axiale) entre 50 ns et 3 μ s, soit entre le premier instant où la raie ionique de l'aluminium est observable et le moment où elle disparaît. Sur la figure, l'abscisse $z = 0$ correspond à la position de la surface de la cible. La première caractéristique remarquable de ces profils axiaux est qu'ils sont plats, au moins jusqu'à 1 μ s. Pour une géométrie d'expansion hémisphérique (§ IV-I), les profils de raie enregistrés résultent de l'intégration du signal sur des disques de plasma de volume très différent. L'intensité résultante diminue donc fortement en bout de plume (voir plus loin

et figure IV-6). Cependant, nos observations montrent que la largeur à mi-hauteur ne dépend pas de cette intensité. Ceci indiquerait que la densité électronique est homogène. Nous reviendrons sur ce point lors de l'observation bidimensionnelle.

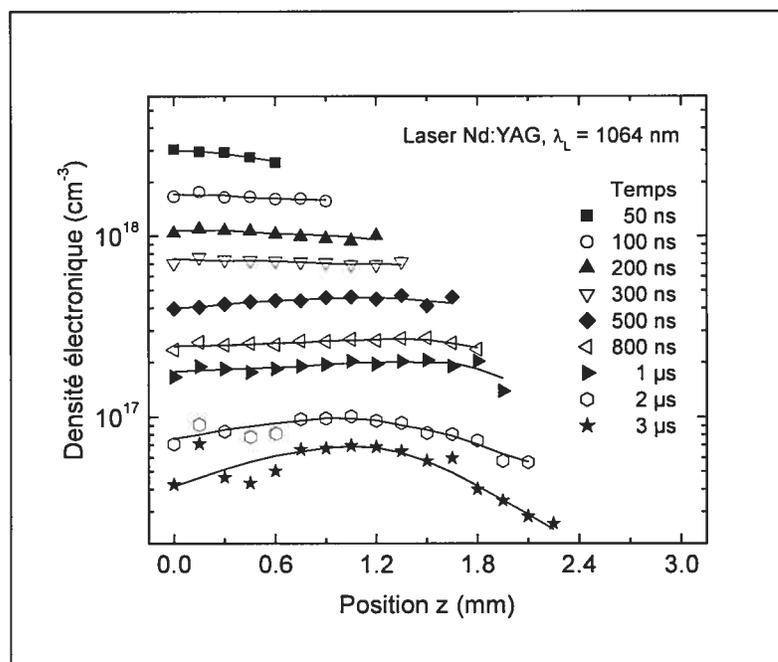


Figure IV-4 : Profils axiaux de la densité électronique obtenus avec le laser Nd:YAG à sa fréquence fondamentale ($\tau = 6$ ns et $\lambda_L = 1064$ nm).

D'autre part, on note que les profils s'étirent sur une distance de plus en plus grande quand le temps augmente, traduisant ainsi la détente de la plume d'ablation. En fait, à partir des courbes de densité, comme nous le verrons au paragraphe IV-III-2, nous pouvons caractériser l'expansion du plasma. Dans le cas de l'impulsion IR du laser Nd:YAG, on trouve que l'expansion dans l'air ambiant est supersonique jusqu'aux alentours de la microseconde et subsonique au-delà. Ainsi, jusqu'à $1 \mu\text{s}$, on peut considérer que le plasma est limité par une région de choc (interface air-plasma) de très faible dimension dans laquelle le gradient de densité est abrupt. Cette zone n'est pas observable avec notre résolution de $150 \mu\text{m}$. Après $1 \mu\text{s}$, la pression du plasma s'approche de la pression atmosphérique.¹⁷ La région du choc s'élargit alors et un gradient de densité commence à être visible dans le plasma, comme on le constate sur les courbes à 2 et surtout $3 \mu\text{s}$. Cependant, étant donné que la raie Al II 281.62 nm cesse

d'être observable après ce dernier instant, nous ne pouvons suivre davantage l'évolution de la densité électronique. Par ailleurs, notons que des simulations en cours sembleraient indiquer que les pertes radiatives peuvent également induire l'apparition d'un tel gradient.¹⁸ Ces résultats théoriques sont toutefois encore trop récents et incomplets pour être confrontés aux observations expérimentales, mais pourraient constituer une piste intéressante pour la poursuite des travaux.

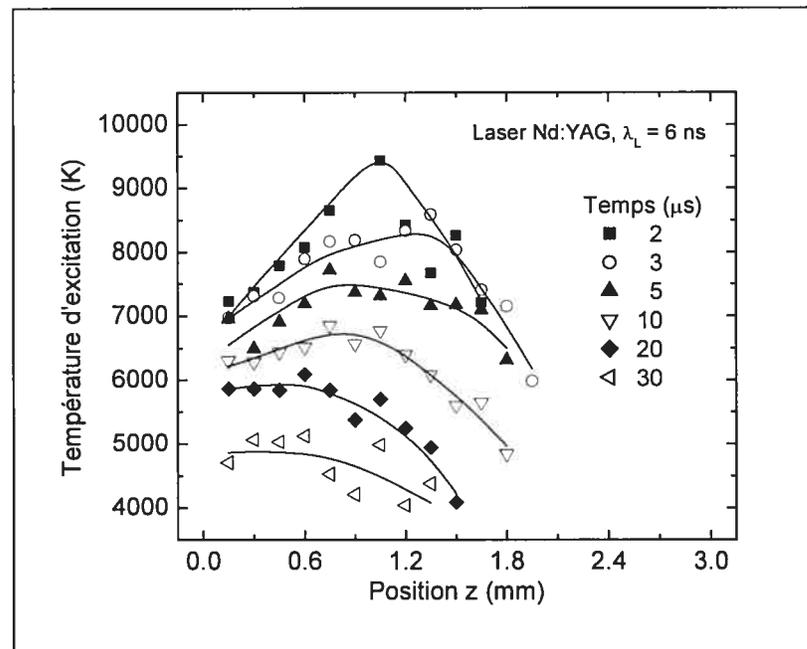


Figure IV-5 : Profils axiaux de la température d'excitation obtenus avec le laser Nd:YAG à sa fréquence fondamentale ($\tau = 6$ ns et $\lambda_L = 1064$ nm).

Sur la figure IV-5 sont représentés les profils axiaux de la température d'excitation. Ici, l'utilisation de raies neutres permet d'obtenir des courbes pour des temps aussi longs que 30 μ s. Par contre, aucun profil de la température n'est disponible avant 2 μ s. En effet, puisque seule une fraction de la lumière émise par le plasma est collectée, le rapport signal-sur-bruit des spectres est plus faible que dans le cas de l'intégration spatiale. Cette baisse nuit à l'observation des raies lorsqu'elles sont peu intenses, c'est-à-dire au moment où elles émergent du continuum et plus tard, lorsqu'elles disparaissent.

Contrairement à la densité électronique, les profils de température se caractérisent par une variation spatiale significative. En s'éloignant de la cible, la température croît, passe

par un maximum, puis décroît. Ce comportement est plus accentué pour les faibles temps d'observation, la variation maximale atteignant un peu plus de 2000 K à 2 μ s. Pour les temps plus grands, l'amplitude du maximum diminue et sa position tend à se déplacer vers la surface de la cible. À partir de 20 μ s, seule la baisse de température à l'extrémité de la plume demeure visible. De plus, on remarque que les profils de la figure IV-5 s'étendent sur des distances de plus en plus courtes après 3 μ s. Ceci n'est évidemment pas relié à une contraction de la plume d'ablation, mais simplement au fait que pour les temps les plus longs et les positions les plus éloignées, c'est-à-dire lorsque la température est la plus basse, les raies nous permettant de déterminer T_{ex} sont trop faibles ou ont carrément disparu.

La chute de température à l'extrémité du plasma s'explique par le fait que cette région est celle ayant interagi le plus longuement avec l'atmosphère ambiante et ayant donc perdu le plus d'énergie par rayonnement. Le passage par un maximum de température est, quant à lui, plus délicat à interpréter, notamment parce que nous manquons de mesures pour les temps courts et que nous ne disposons pas de recouvrement entre les profils de température et de densité lorsque l'expansion du plasma est supersonique. Nous pensons que ce maximum pourrait être une trace laissée par le passage du front de choc. Pour appuyer cette hypothèse, on notera que dans la phase d'expansion subsonique, les courbes de densité à 2 μ s et 3 μ s présentent également un maximum situé sensiblement à la même position (environ à 1 mm de la surface) que celui des courbes de températures. Une autre hypothèse, suggérée par des résultats numériques récents, serait que la conduction thermique vers la cible cause l'apparition du gradient de température en amont du plasma.¹⁸ Lorsque le temps augmente et que la valeur de T_{ex} baisse, la conduction thermique devrait diminuer. Ceci expliquerait alors la disparition de la montée des profils de température près de la surface de la cible pour les temps les plus longs. Quoi qu'il en soit, on peut exclure l'idée que le maximum de T_{ex} soit un artéfact résultant de l'intégration sur des tranches de plasma de volume différent, comme nous allons le voir.

Sur la figure IV-6, nous avons tracé les profils d'intensité pour Al II 281.62 nm, Mg I 285.21 nm et Mg II 280.27 nm à 2 μ s. Ces profils présentent un maximum à la même position que ceux de n_e et T_{ex} . Puisque la géométrie de la plume est

hémisphérique, l'intensité est intégrée sur un plus grand volume pour les positions les plus proches de la surface de la cible. L'augmentation de l'intensité observée en s'éloignant de la cible ne peut donc être attribuée qu'à l'élévation de la température et, éventuellement, de la densité. Par contre, la chute d'intensité en bout de plume est due à la combinaison de la baisse de température et de la géométrie du plasma. Enfin, la figure IV-6 illustre bien la grande sensibilité des raies ioniques en fonction de la température en comparaison aux raies neutres, tel que nous l'avons mentionné au chapitre III. En effet, le profil de la raie de Mg I est plus large que celui des raies de Al II et de Mg II, ce qui témoigne du fait que les variations de température l'affectent moins, si l'on prend pour acquis que la densité électronique est à peu près constante spatialement.

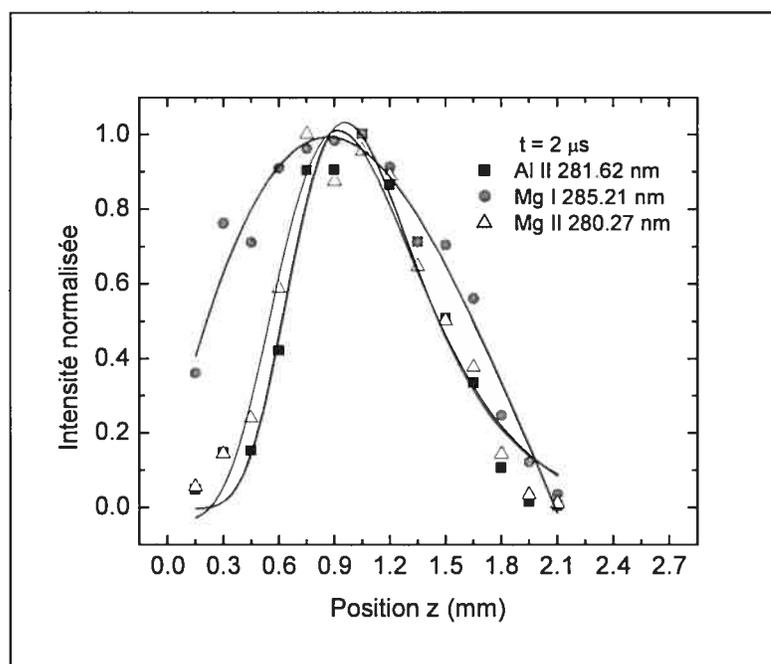


Figure IV-6 : Profils axiaux de l'intensité de trois raies du plasma, Al II 281.62 nm (■), Mg I 285.21 nm (●) et Mg II 280.27 nm (△), obtenus avec le laser Nd:YAG à sa fréquence fondamentale ($\tau = 6$ ns et $\lambda_L = 1064$ nm) pour le temps d'observation $t = 2$ μs.

IV-III-2. Effet de la longueur d'onde du faisceau laser

L'influence de la longueur d'onde de l'impulsion laser sur la distribution spatiale de la température d'excitation est présentée sur la figure IV-7 pour les trois longueurs d'onde du laser Nd:YAG à des temps d'observation de 2 et 10 μs . Pour les impulsions visible et UV, on peut voir que l'évolution axiale de T_{ex} est comparable à celle décrite au paragraphe précédent dans le cas du faisceau IR. On retrouve le passage par un maximum pour les temps les plus courts (courbes à 2 μs), puis la baisse d'amplitude de ce maximum pour les temps plus avancés (courbes à 10 μs). Dans le cas du profil à 10 μs pour les tirs UV, on notera d'ailleurs qu'on n'observe même plus aucun maximum.

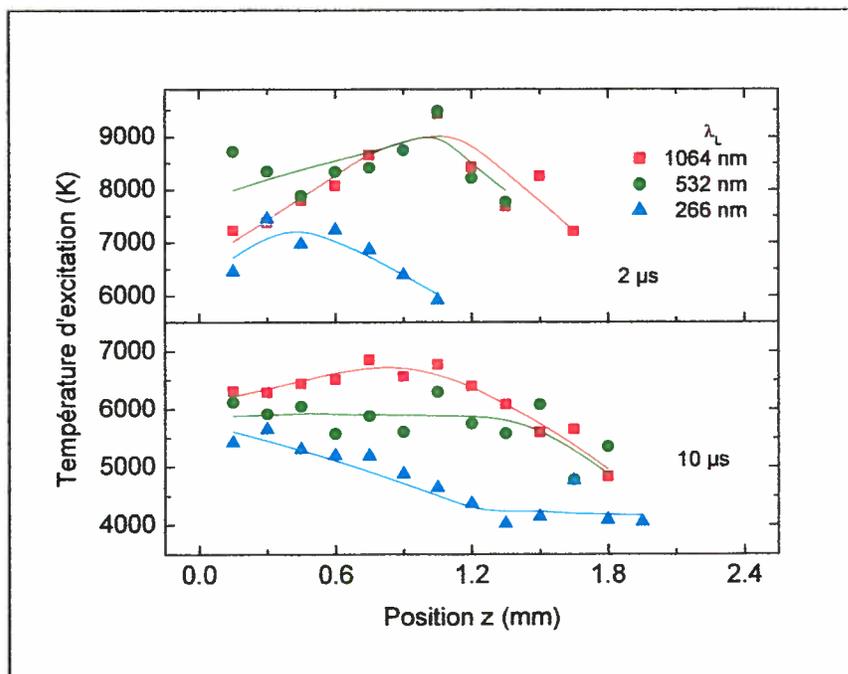


Figure IV-7 : Profils axiaux de la température d'excitation obtenus avec le laser Nd:YAG ($\tau = 6 \text{ ns}$) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, \blacksquare), sa deuxième (532 nm, \bullet) et sa quatrième harmonique (266 nm, \blacktriangle). Les courbes sont présentées pour les temps d'observation 2 et 10 μs .

De plus, nos mesures montrent que la valeur de la température diminue sensiblement avec λ_L , particulièrement dans le cas des tirs UV. L'effet de la longueur d'onde sur T_{ex}

est donc similaire à celui déjà rapporté dans le cadre des mesures intégrées spatialement au chapitre II. Pour compléter la comparaison, on remarquera aussi que chaque profil axial de T_{ex} varie autour d'une valeur voisine de celle mesurée au chapitre II pour le même λ_L et le même temps (voir la figure II-3).

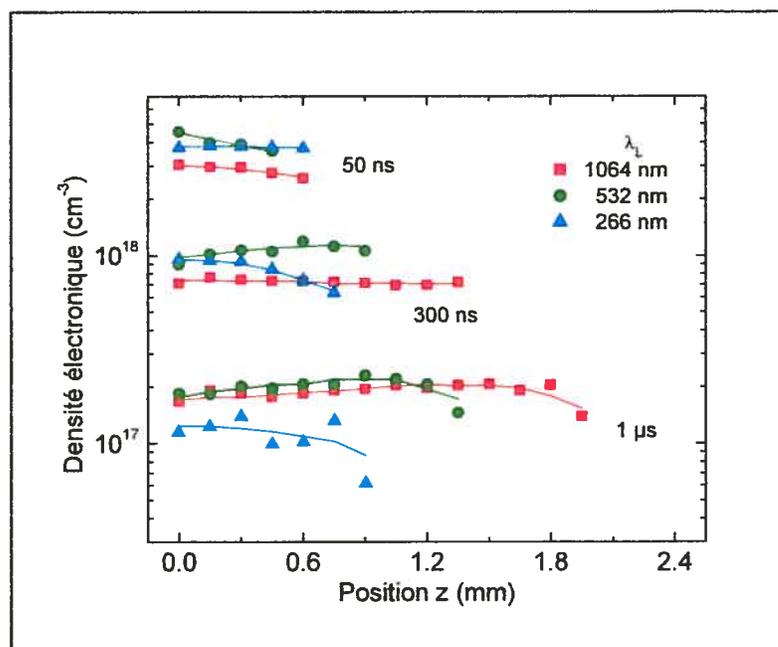


Figure IV-8 : Profils axiaux de la densité électronique obtenus avec le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲). Les courbes sont présentées pour les temps d'observation 50 ns, 300 ns et 1 μs .

La figure IV-8 montre les profils axiaux de la densité électronique pour les trois longueurs d'onde du laser à différents temps d'observation (50 ns, 300 ns et 1 μs). On voit que les profils de n_e restent à peu près plats quelle que soit λ_L . De plus, compte tenu de l'incertitude de 20 %, on note que la valeur de la densité est très peu affectée par un changement de λ_L . Ceci est cohérent avec les observations intégrées spatialement, les mesures rapportées sur la figure IV-8 étant proches de celles du chapitre II pour un même temps (figure II-2). On remarque cependant que pour 300 ns et 1 μs , les profils de densité électronique s'étendent sur une plus grande distance axiale lorsque la longueur

d'onde augmente, montrant ainsi que l'expansion du plasma est plus importante pour les grands λ_L .

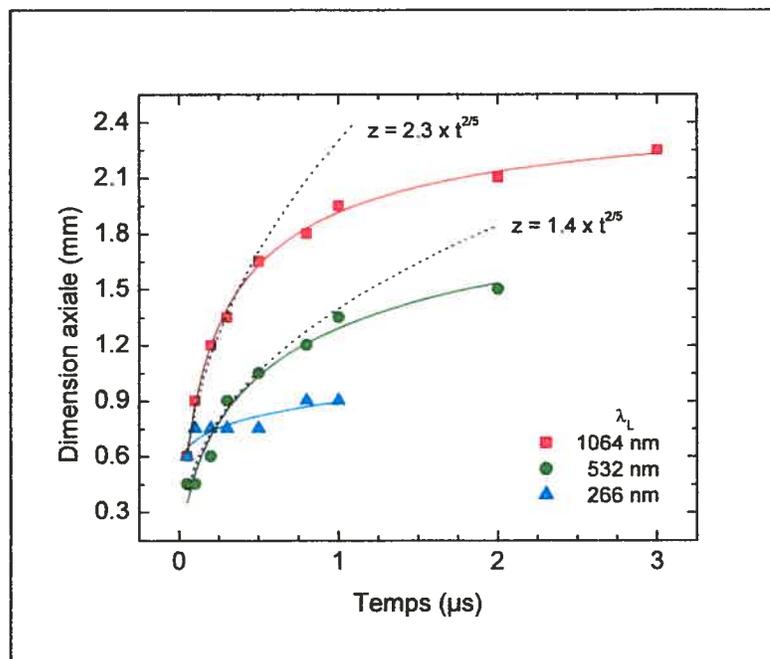


Figure IV-9 : Évolution temporelle de la dimension axiale (axe z) de la plume d'ablation. Les courbes sont obtenues à partir des profils de la figure IV-8 pour le laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■), sa deuxième (532 nm, ●) et sa quatrième harmonique (266 nm, ▲). Les courbes en pointillé représentent la loi de Sedov ajustée à l'expansion du plasma pour les tirs IR ($z = 2.3 \times t^{2/5}$) et visibles ($z = 1.4 \times t^{2/5}$).

Pour quantifier la détente du plasma, nous avons tracé sur la figure IV-9 l'évolution temporelle de la longueur d'expansion des profils axiaux de la densité. À strictement parler, ceci ne nous permet de caractériser que l'expansion des espèces ioniques excitées sur le niveau supérieur de la transition correspondant à la raie Al II 281.62 nm. Toutefois, on s'attend à ce que l'évolution globale du plasma suive le comportement des ions et que la dimension de la plume soit peut-être supérieure, mais proportionnelle aux longueurs mesurées ici. Les courbes obtenues présentent une montée très rapide lors des premières centaines de nanosecondes, puis leurs pentes s'adoucissent et atteignent un plateau aux temps les plus longs. Ceci montre que l'expansion est d'abord très brutale, puis ralentit considérablement sous l'effet du confinement par l'air ambiant à pression

atmosphérique. On note de plus que, pour les toutes premières mesures, la pente des courbes est d'autant plus abrupte, c'est-à-dire la détente plus violente, que la longueur d'onde est grande. Enfin, on remarque que la dimension axiale déterminée par cette méthode s'accroît avec λ_L . La longueur maximale mesurée avant la disparition de la raie ionique est de 1 mm pour les tirs UV, de 1.5 mm pour le cas du visible et de 2.25 mm pour le faisceau IR.

L'analyse de nos résultats montre que pour les premiers temps d'observation, l'expansion du plasma varie en $t^{2/5}$. Sur la figure IV-9, cette croissance est représentée par les courbes en pointillé pour les impulsions IR ($z = 2.3 \times t^{2/5}$) et visible ($z = 1.4 \times t^{2/5}$). Comme décrit par Sedov,¹⁹ une telle évolution est typique du déplacement d'un front de choc créé par une forte explosion dans une atmosphère homogène et pour laquelle la pression ambiante est très petite devant celle du milieu en détente. On note qu'à partir d'environ 500 ns l'expansion de la plume est de plus en plus lente par rapport à celle attendue d'après la loi de Sedov, ce qui indique que la pression de l'air n'est plus négligeable devant celle du plasma. On voit alors apparaître l'effet de confinement.

Nous avons également déterminé la vitesse d'expansion en dérivant les courbes de dimension de la figure IV-9. Plus précisément, nous avons différencié l'interpolation des points expérimentaux afin de limiter les fluctuations. L'évolution temporelle de la vitesse est représentée sur la figure IV-10 pour les trois longueurs d'onde du laser. À titre comparatif, nous avons représenté la vitesse du son dans l'air à pression atmosphérique (330 m/s) en trait pointillé. On note que le passage du régime supersonique au régime subsonique a lieu aux alentours de 1 μ s pour les tirs à 1064 et 532 nm, et à quelques centaines de nanosecondes pour les impulsions à 266 nm. De plus, au cours des premiers instants observables, on vérifie que la vitesse d'expansion est plus faible lorsque λ_L diminue. Les mesures à 50 ns donnent une vitesse de 5.5 mm/ μ s pour les impulsions IR, de 3.5 mm/ μ s pour le visible et de 1 mm/ μ s dans le cas de l'UV. Ceci peut être expliqué par le fait que l'énergie du faisceau transférée au plasma par effet BI diminue avec la longueur d'onde (cf. chapitre II). La plume, moins chaude, se détend alors moins vite et sur une distance plus courte. Enfin, on remarquera que l'évolution de

la vitesse est relativement comparable dans les cas IR et visible, alors que pour les tirs UV, elle est nettement plus faible quel que soit le temps d'observation.

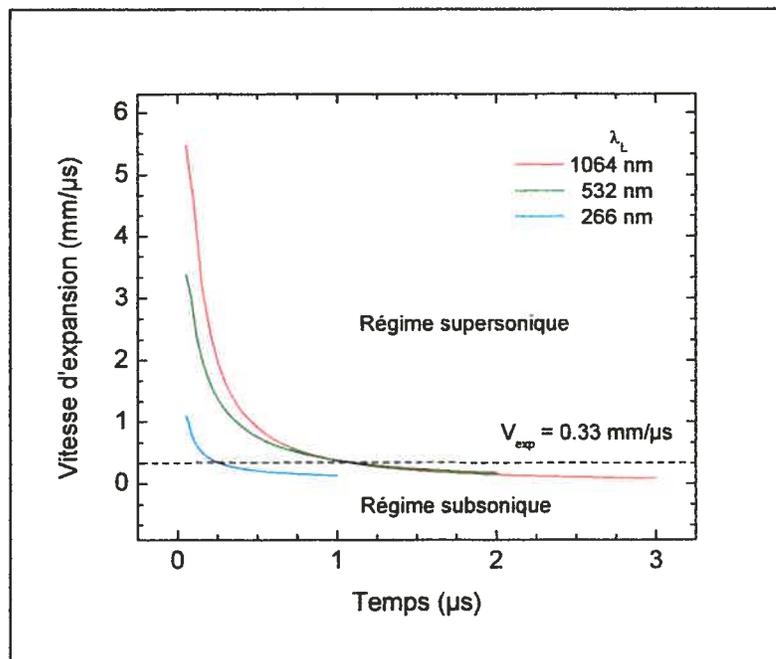


Figure IV-10 : Évolution temporelle de la vitesse d'expansion du plasma dans le cas du laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) utilisé aux longueurs d'onde 1064 (—), 532 (—) et 266 nm (—).

IV-III-3. Effet de la durée de l'impulsion laser

L'impact de la durée de l'impulsion laser sur l'évolution spatiale des caractéristiques du plasma est similaire à celle obtenue lorsque la longueur d'onde du faisceau est modifiée. Les profils de température d'excitation et de densité électronique conservent la même allure lorsque τ varie comme on peut le vérifier sur les figures IV-11 et IV-12, respectivement. La température passe par un maximum avant de décroître en bout de plume pour les temps les plus courts et ce maximum diminue en amplitude quand le temps augmente. Les profils de densité, quant à eux, sont constants sur l'axe z . D'autre part, la valeur de T_{ex} augmente avec la durée du tir alors que celle de n_e demeure à peu

près la même, tel qu'observé dans le cas de l'intégration spatiale. Les valeurs mesurées sont d'ailleurs comparables à celles obtenues au chapitre II (voir les figures II-4 et II-5).

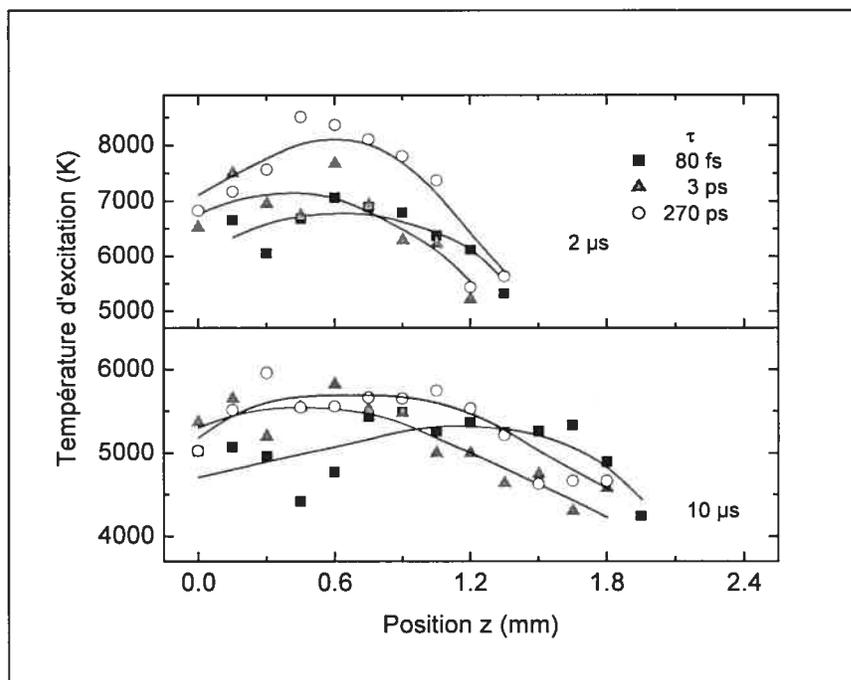


Figure IV-11 : Profils axiaux de la température d'excitation obtenus à 2 et 10 μs avec le laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800 \text{ nm}$) pour des durées d'impulsion de 80 fs, (■), 3 ps (▲) et 270 ps (○).

Nous pouvons également comparer les profils de température d'excitation et de densité électronique obtenus à $\tau = 80 \text{ fs}$, 3 ps et 270 ps pour le laser Ti:Saphir avec ceux observés pour le laser Nd:YAG à $\tau = 6 \text{ ns}$ et $\lambda_L = 1064 \text{ nm}$. En effet, l'écart de longueur d'onde entre les deux faisceaux IR est négligeable devant l'augmentation de la durée d'impulsion. Ceci nous permet de confirmer l'effet de τ sur les propriétés du plasma jusqu'au régime nanoseconde. En comparant les courbes des figures IV-11 et IV-12 avec celles des figures IV-7 et IV-8 dans l'IR, on peut voir que T_{ex} continue d'augmenter de 0.27 à 6 ns alors que la valeur de n_e reste sensiblement la même autant pour les impulsions longues que pour les impulsions courtes.

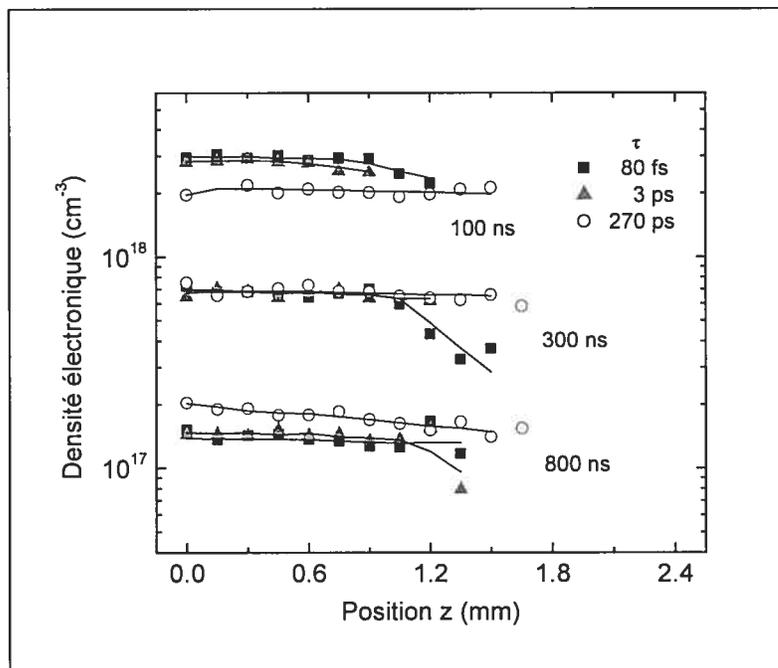


Figure IV-12 : Profils axiaux de la densité électronique obtenus à 100, 300 et 800 ns avec le laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm) pour des durées d'impulsion de 80 fs (\blacksquare), 3 ps (\blacktriangle) et 270 ps (\circ).

Sur la figure IV-13, nous avons représenté la longueur axiale de la plume en fonction du temps, telle qu'obtenue à partir des profils axiaux de densité électronique. Les résultats sont donnés pour les durées d'impulsion $\tau = 3$ ps et 270 ps, ainsi que pour les tirs IR du laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) à titre de comparaison. Pour $\tau = 80$ fs, les mesures de distance le long de l'axe z présentent une fluctuation trop importante qui ne nous permet pas de tracer une courbe claire. Conformément aux observations faites sur la figure IV-9, on voit que la dimension du plasma augmente avec le temps sous l'effet de la détente, rapidement au début, puis plus lentement. On remarque également que la longueur maximale mesurée au moment de la disparition de la raie Al II 281.62 nm croît avec la durée des tirs. Elle est respectivement de 1.35, 1.8 et 2.25 mm pour $\tau = 3$ ps, 270 ps et 6 ns.

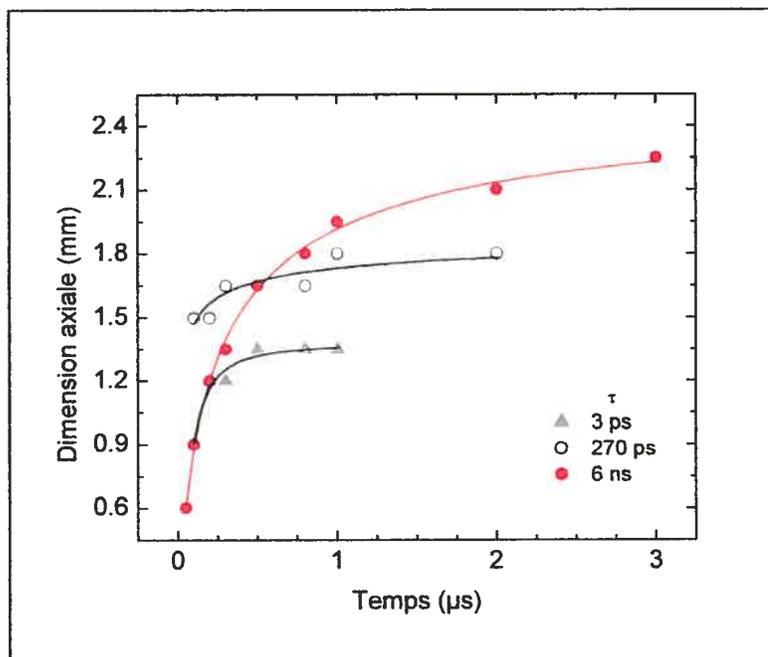


Figure IV-13 : Évolution temporelle de la dimension axiale (axe z) de la plume d’ablation mesurée dans le cas du laser Ti:Saphir ($\lambda_L = 800$ nm) pour des durées d’impulsion de 3 (▲) et 270 ps (○) et dans le cas du laser Nd:YAG ($\tau = 6$ ns) employé à sa fréquence nominale (1064 nm, ■).

En dérivant les courbes de la figure IV-13, nous avons tracé l’évolution temporelle de la vitesse d’expansion du plasma sur la figure IV-14. On constate que le passage du régime supersonique au régime subsonique a lieu plus tôt pour les tirs de 3 ps et 270 ps (au voisinage de 400 ns) que pour l’impulsion nanoseconde (à environ 1 μ s). Nous expliquons cette observation par le raccourcissement, voire la disparition, de la phase d’interaction laser-plasma lorsque τ diminue. La plume étant moins chaude, sa détente est moins importante et elle ralentit donc plus vite. On voit d’ailleurs clairement que la décélération de l’expansion, c’est-à-dire la pente des courbes de la vitesse, est plus forte pour les impulsions longues (6 ns) que pour les courtes (3 ps). Toutefois, les points expérimentaux obtenus pour $\tau = 270$ ps, ne nous permettent pas d’évaluer correctement l’évolution de la vitesse lors des premiers temps d’observation dans le cas de cette durée d’impulsion particulière.

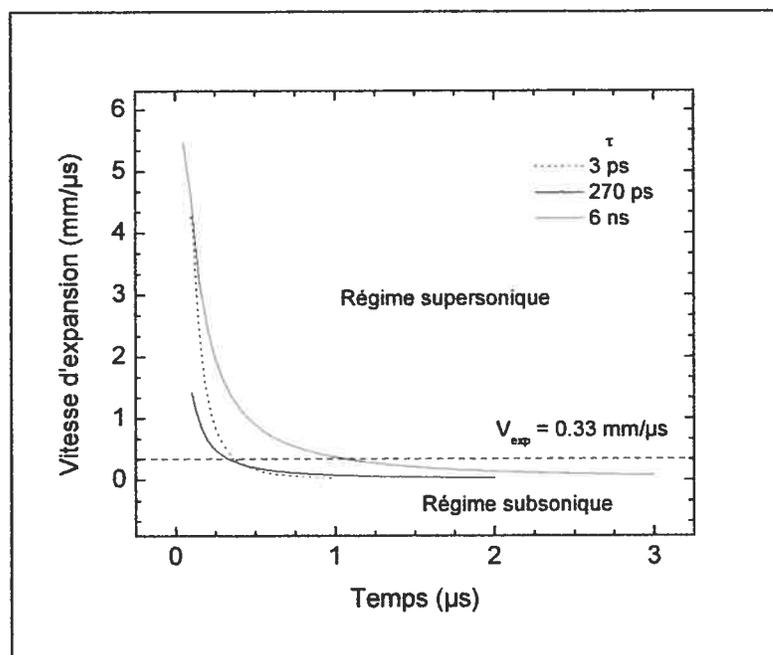


Figure IV-14 : Évolution temporelle de la vitesse d'expansion du plasma pour des durées d'impulsion de 3 et 270 ps (laser Ti:Saphir, $\lambda_L = 800$ nm) ainsi que pour une durée de 6 ns (laser Nd:YAG, $\lambda_L = 1064$ nm).

IV-IV. Résolution spatiale 2D

Afin d'approfondir davantage notre étude spatiale du plasma, nous avons réalisé une résolution 2D de nos observations en exploitant au maximum les possibilités de notre système d'acquisition.

Le montage expérimental utilisé pour ces mesures est celui déjà présenté sur la figure IV-3. La seule différence tient dans la façon dont le signal de la caméra CCD intensifiée est analysé. Ce détecteur est une matrice composée de 690 colonnes de 256 pixels chacune. De plus, il est positionné sur le spectromètre de telle sorte que les colonnes soient parallèles à l'axe de la fente d'entrée (vertical). Ainsi, quand un spectre est imagé sur la caméra, la dispersion spectrale a lieu le long du grand axe de la matrice (horizontal). Pour illustration, la figure IV-15 représente l'image d'un spectre tel qu'il se

forme sur la matrice CCD. Il s'agit ici d'un spectre d'aluminium centré autour de $\lambda = 282$ nm. Habituellement, le spectre est lu et enregistré en additionnant les comptes de photons de tous les pixels d'une même colonne. On obtient ainsi une courbe d'intensité (nombre de coups enregistrés) en fonction de la longueur d'onde. C'est par cette méthode qu'ont été obtenus tous les spectres que nous avons présentés et utilisés jusqu'à présent. Toutefois, on peut également lire individuellement les pixels de la matrice comme si le spectre était enregistré par une plaque photographique (c'est de cette façon qu'est reconstituée l'image de la figure IV-15). Dans ce cas, les variations spatiales de la distribution de la lumière le long de la fente d'entrée du spectromètre sont enregistrées le long de la hauteur de l'image du spectre.

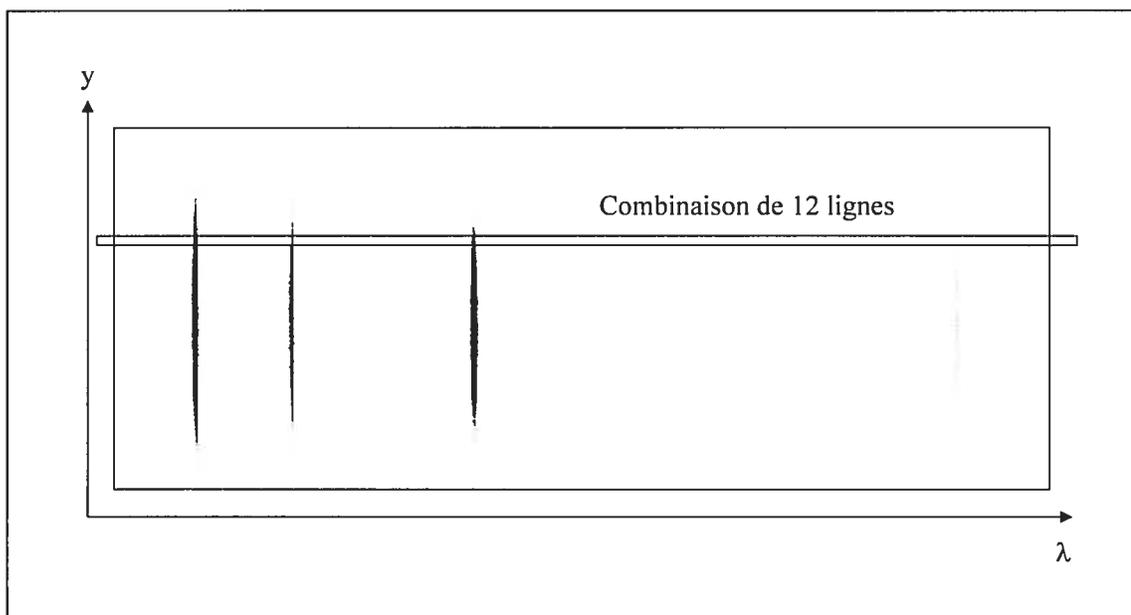


Figure IV-15 : Spectre de l'aluminium autour de 282 nm tel que formé sur la caméra CCD ; la base de l'image représente la dispersion spectrale alors que la hauteur représente l'évolution spatiale le long de l'axe y.

Dans notre configuration, la fente d'entrée est perpendiculaire à la dimension axiale de la plume d'ablation (axe z). Ainsi, le spectre correspondant à une ligne horizontale de la CCD nous donne les intensités de raie intégrées suivant x, à une position (y,z) particulière. En combinant la lecture individuelle des lignes de la matrice avec la

résolution axiale de notre système d'observation, on peut résoudre de manière bidimensionnelle le signal. Toutefois, cette méthode a le désavantage de dégrader considérablement le rapport signal-sur-bruit. Afin, de conserver des spectres exploitables nous avons sommé les signaux provenant de douze lignes consécutives. Le grandissement de l'image du plasma étant de deux et la taille d'un pixel d'environ $25 \mu\text{m}$, ceci nous donne une résolution de $150 \mu\text{m}$ le long de l'axe y , ce qui est identique à la résolution axiale. En résolution 2D, les mesures de n_e et de T_{ex} sont donc des valeurs extraites d'intensités moyennées sur une corde parallélépipédique de l'hémisphère de plasma ($x, 150 \mu\text{m}, 150 \mu\text{m}$).

Plutôt que de procéder à des enregistrements systématiques pour toutes les valeurs de z , nous avons déterminé les profils de densité électronique et de température d'excitation le long de la direction y (que nous appellerons direction latérale) pour quelques positions axiales seulement. Compte tenu des divers paramètres expérimentaux étudiés (temps d'observation, λ_L, τ) un nombre considérable de courbes a tout de même été tracé. Nous nous contenterons ici de présenter un exemple illustrant bien les effets bidimensionnels.

Dans le cas du laser Nd:YAG à 1064 nm , le profil latéral de n_e à 500 ns et celui de T_{ex} à $3 \mu\text{s}$ sont représentés sur la figure IV-16 pour la position axiale $z = 1.05 \text{ mm}$. En abscisse, l'origine $y = 0$ marque la position correspondant au centre des profils. On note que la valeur de n_e est constante latéralement. Elle correspond à la mesure obtenue au même temps en résolution 1D (cf. figure IV-4) et en intégration spatiale (figure II-2). Les mesures de T_{ex} sont, quant à elles, beaucoup plus dispersées, aucune variation latérale systématique n'étant visible. Ces fluctuations sont dues au faible rapport signal-sur-bruit qui caractérise les spectres résolus en 2D. Cela affecte peu les mesures de largeur à mi-hauteur d'une raie, tel que requis pour la détermination de n_e , mais notablement les intensités relatives d'un groupe de raies, ce qui a un fort impact sur la détermination de T_{ex} . On remarquera qu'en dépit des fluctuations, la température d'excitation se distribue autour d'une valeur moyenne voisine de la mesure réalisée en résolution 1D pour la même position z et le même temps (figure IV-5). Des observations similaires sont faites pour d'autres temps, d'autres positions axiales et/ou d'autres types d'impulsion.

Étant donnée la baisse du rapport signal-sur-bruit des spectres en résolution 2D, cette étude ne permet pas d'expliquer plus finement le comportement de la température observée en 1D. Par contre, tel que le suggéraient les mesures unidimensionnelles du paragraphe IV-III-1, elle confirme que la densité électronique est uniforme dans le plasma. En effet, les mesures intégrées sur des cordes de plasma de longueur très différentes selon la position (y,z) et ne passant pas systématiquement par $y=0$ conduisent à la même valeur de n_e .

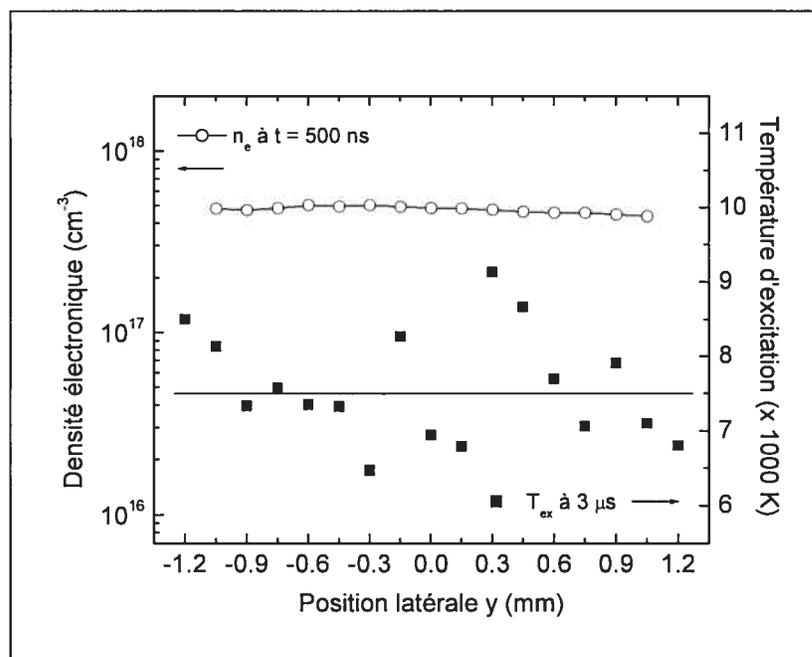


Figure IV-16 : Exemple de profils latéraux de densité électronique (\circ , $t = 500$ ns) et de température d'excitation (\blacksquare , $t = 3 \mu\text{s}$) obtenus grâce à la résolution 2D ; ici la position axiale est $z = 1.05$ mm et le laser employé est le Nd:YAG à sa fréquence nominale (6 ns, 1064 nm).

Enfin, pour des conditions laser et un temps donnés, nous avons comparé la dimension axiale de la plume avec ses dimensions latérales mesurées à quelques positions z . La première provient de nos observations 1D et les secondes des profils latéraux de densité électronique. La géométrie de la plume d'ablation dans le plan (y,z) apparaît alors proche d'un demi-cercle, confirmant que l'expansion est hémisphérique. Ceci est illustré de manière très schématique sur la figure IV-17 pour l'exemple de l'impulsion $\tau = 3$ ps du laser Ti:Saphir à $t = 200$ ns. Pour trois positions axiales

d'observation ($z = 0.15, 0.3$ et 0.75 mm), nous avons reporté la demi dimension latérale de la plume. La courbe est complétée par le point ($y = 0, z = 1.2$ mm) représentant l'expansion axiale déterminée par la résolution 1D.

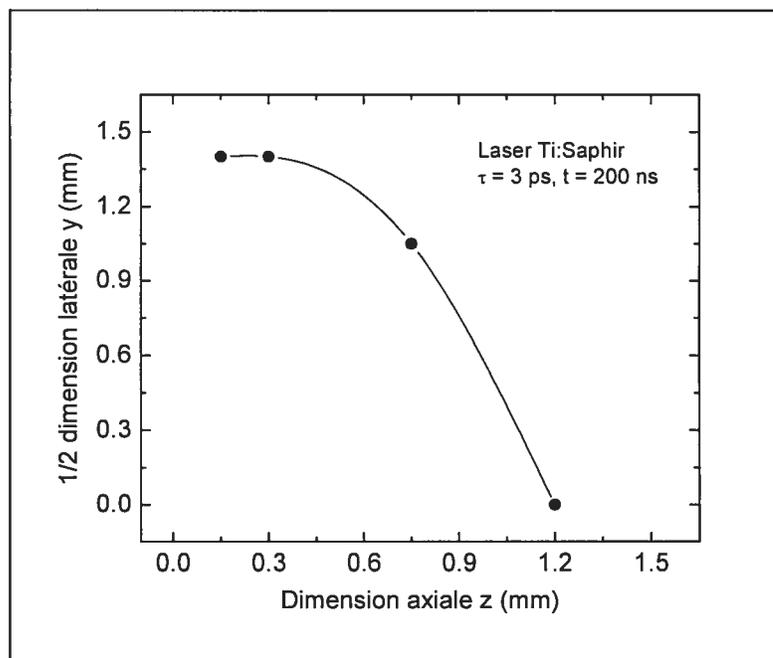


Figure IV-17 : Comparaison des dimensions axiales et latérales de la plume d'ablation pour l'impulsion $\tau = 3$ ps du laser Ti:Saphir à $t = 200$ ns.

IV-V. Bilan de la résolution spatiale

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la détente du plasma dans l'air ambiant à pression atmosphérique. Nous avons ainsi constaté que la géométrie de la plume est assimilable à un hémisphère. De plus, nous avons vu que l'expansion du plasma est d'abord supersonique, avec une vitesse initiale estimée à plusieurs millimètres par microseconde, puis ralentit considérablement sous l'effet du confinement exercé par l'atmosphère environnante. Typiquement, le passage au régime subsonique a lieu autour

de 1 μ s. Durant la phase supersonique de la détente, nos mesures indiquent que la densité électronique est uniforme dans le plasma.

L'expansion brutale des premiers instants appuie l'hypothèse faite au chapitre III, expliquant l'écart à l'ETL des niveaux ioniques du plasma par la détente de la plume et la non-stationnarité de la loi de Saha. Les mesures résolues spatialement confirment également l'hypothèse émise au chapitre II quant au fait que l'augmentation de la taille de la plume avec λ_L et τ compense l'accroissement de la fréquence d'ionisation qui suit l'élévation de température. Ainsi, la valeur de la densité électronique reste la même. Enfin, cette étude corrobore les mesures intégrées du chapitre II quant à l'influence des paramètres laser sur les propriétés du plasma. La température d'excitation s'accroît avec la longueur d'onde ou la durée de l'impulsion, alors que la valeur de la densité électronique n'est pas affectée.

IV-VI. Références

- 1 Y.-I. Lee, S. P. Sawan, T. L. Thiem, Y.-Y. Teng et J. Sneddon, *Interaction of an Excimer-Laser Beam with Metals. Part II: Space-Resolved Studies of Laser-Ablated Plasma Emission*, Applied Spectroscopy **46**(3), 436-441 (1992).
- 2 Y.-I. Lee et J. Sneddon, *Spatial and Temporal Characteristics of an Excimer Laser-Induced Lead Plasma Emission*, Spectroscopy Letters **29**(6), 1157-1171 (1996).
- 3 F. J. Gordillo-Vázquez, A. Perea et C. N. Afonso, *Effects of Ar and O₂ Atmospheres on the Fundamental Properties of the Plasma Produced by Laser Ablation of Lithium Niobate*, Applied Spectroscopy **56**(3), 381-385 (2002).
- 4 K. J. Grant et G. L. Paul, *Electron Temperature and Density Profiles of Excimer Laser-Induced Plasmas*, Applied Spectroscopy **44**(8), 1349-1354 (1990).
- 5 J. Hermann, A. L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, M. L. De Giorgi, A. Perrone, A. Luches et I. N. Mihailescu, *Plasma Diagnostics in Pulsed Laser TiN Layer Deposition*, Journal of Applied Physics **77**(7), 2928-2936 (1995).
- 6 S. S. Harilal, C. V. Bindhu, V. P. Nampoori et C. P. G. Vallabhan, *Temporal and Spatial Behavior of Electron Density and Temperature in a Laser-Produced Plasma from YBa₂Cu₃O₇*, Applied Spectroscopy **52**(3), 449-455 (1998).
- 7 G. Abdellatif et H. Imam, *A Study of the Laser Plasma Parameters at Different Laser Wavelength*, Spectrochimica Acta Part B **57**(7), 1155-1165 (2002).
- 8 M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna et A. De Giacomo, *Laser-Induced Plasma Expansion: Theoretical and Experimental Aspects*, Spectrochimica Acta B **59**(3), 271-289 (2004).
- 9 X. Z. Zhao, L. J. Shen, T. X. Lu et K. Niemax, *Spatial Distributions of Electron Density in Microplasmas Produced by Laser Ablation of Solids*, Applied Physics B **55** 327-330 (1992).
- 10 F. S. Ferrero, J. Manrique, M. Zwegers et J. Campos, *Determination of Transition Probabilities of 3d⁸4p-3d⁸4s Lines of Ni II by Emission of Laser-Produced Plasmas*, Journal of Physics B **30**(4), 893-903 (1997).

- 11 M. Milán et J. J. Laserna, *Diagnostics of Silicon Plasmas Produced by Visible Nanosecond Laser Ablation*, *Spectrochimica Acta Part B* **56**(3), 275-288 (2001).
- 12 E. M. Monge, C. Aragón et J. A. Aguilera, *Space- and Time-Resolved Measurements of Temperatures and Electron Densities of Plasmas Formed During Laser Ablation of Metallic Samples*, *Applied Physics A* **69**(Suppl.), S691-S694 (1999).
- 13 J. A. Aguilera et C. Aragón, *Temperature and Electron Density Distribution of Laser-Induced Plasmas Generated with Iron Sample at Different Ambient Gas Pressure*, *Applied Surface Science* **197-198**, 273-280 (2002).
- 14 M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni et C. Vallebona, *Three-Dimensional Analysis of Laser Induced Plasmas in Single and Double Pulse Configuration*, *Spectrochimica Acta Part B* **59**(5), 723-735 (2004).
- 15 R. G. Root, « Modeling of Post-Breakdown Phenomena », in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, édité par L. J. Radziemski et D. A. Cremers, Marcel Dekker, New York, 1989, Chap. 2, p. 69.
- 16 M. von Allmen et A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials*, 2nde édition mise à jour, Springer-Verlag, Berlin, 1998, Chap. 5, p. 115.
- 17 F. Vidal, S. Laville, T. W. Johnston, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot, and M. Sabsabi, *Numerical Simulations of Ultrashort Laser Pulse Ablation and Plasma Expansion in Ambient Air*, *Spectrochimica Acta Part B* **56**(6), 973-986 (2001).
- 18 F. Vidal, O. Barthélemy, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston, S. Laville et B. Le Drogoff, *Numerical Modeling of the Time Evolution of LIBS Plasmas Expansion*, soumis à *Spectrochimica Acta Part B*, novembre 2004.
- 19 Ya. B. Zel'dovich et Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, édité par W. D. Hayes et R. F. Probstein, Academic Press, New York, 1966, Vol. I, Chap. I, p. 1.

CONCLUSION

Les travaux rapportés dans cette thèse nous ont permis, à travers le cas particulier de l'aluminium, d'améliorer notre connaissance des plasmas créés par ablation laser à bas flux dans l'air ambiant.

Au chapitre II, nous avons conduit l'étude générale de la plume d'ablation dans les conditions typiques de l'analyse multi-élémentaire. L'observation avec intégration spatiale a montré que la température augmente avec la longueur d'onde et la durée de l'impulsion laser, alors que la densité électronique n'est que très peu affectée. Comme l'émission du plasma est très sensible à la température, surtout lorsqu'on considère des niveaux d'énergie élevés, ces résultats indiquent que, dans le cadre de l'analyse multi-élémentaire, seul un choix judicieux des paramètres temporels d'acquisition permet d'optimiser l'intensité des raies pour un type d'impulsion donné.

Au chapitre III, nous avons abordé la question de l'équilibre thermodynamique du plasma. Cette étude avait pour ambition, d'une part, de valider la mesure de température du plasma effectuée à partir de l'observation de raies d'atomes neutres et, d'autre part, de vérifier si des écarts importants devaient être pris en compte pour décrire l'intensité des raies d'émission du plasma. De fait, nos mesures ont mis en évidence un écart à l'ETL des niveaux d'excitation ioniques, particulièrement pour les temps inférieurs à quelques microsecondes. Cet écart peut s'expliquer par un déséquilibre ionisation-recombinaison résultant de l'expansion rapide du plasma dans les premiers instants.

Enfin, au chapitre IV, nous avons approfondi la caractérisation du plasma en examinant sa structure spatiale. Notre objectif était d'estimer la détente de la plume et de nous assurer que les mesures intégrées spatialement sont représentatives des caractéristiques du plasma. Par photographie rapide, nous avons observé que la géométrie d'expansion est hémisphérique. De plus, au moyen d'une étude uni- et bi-dimensionnelle, nous avons montré que l'expansion du plasma débute par une phase supersonique très brutale pendant laquelle la densité électronique est à peu près

uniforme. Aux environs d'une microseconde, l'expansion ralentit fortement et devient subsonique. Ces observations appuient l'interprétation de l'écart à l'ETL par la détente de la plume faite au chapitre III. Par ailleurs, les résultats de ce chapitre confirment les observations du chapitre II concernant la dépendance des propriétés du plasma en fonction des paramètres laser. Ils expliquent notamment l'invariance de la densité électronique par une augmentation du volume de la plume avec la température.

L'ensemble de ces travaux s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche ambitieux mené par notre groupe (laboratoire de physique des plasma de l'Université de Montréal, INRS-ÉMT et IMI-CNRC) et visant à une meilleure compréhension des plasmas de LIPS. Cette tâche comportait deux volets, l'un consacré à la caractérisation du plasma en fonction des paramètres du laser et l'autre au développement d'un modèle numérique 1D s'appuyant sur l'ensemble de cette caractérisation. L'objectif ultime de ce travail était de dégager les paramètres importants influençant les performances analytiques du LIPS. Les résultats obtenus par notre groupe ont conduit à plusieurs publications consacrées à ces différents aspects.^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12}

Notre apport à cette étude a été de nature fondamentale et expérimentale. Premièrement, l'ETL étant une hypothèse primordiale du code numérique, l'investigation de l'état d'équilibre du plasma a établi qu'une certaine réserve devait être émise quant à la modélisation des niveaux de plus haute énergie. En particulier, dans le contexte du LIPS, il apparaît impossible de calculer correctement l'émission des raies des ions sur la simple base de l'équation de Saha. Par ailleurs, notre étude spatiale a montré que le modèle devrait considérer une expansion hémisphérique pour le calcul des valeurs numériques moyennes de n_e et de T_{ex} ou pour une éventuelle modélisation des effets 2D. Nous avons également déterminé la vitesse d'expansion du plasma ainsi que les profils spatiaux de densité électronique et de température d'excitation. Enfin, nous avons établi l'évolution temporelle de ces grandeurs et leur dépendance vis-à-vis des paramètres de l'impulsion laser. Ces résultats constituent un degré supplémentaire de raffinement du modèle.

Une première piste pour la prolongation de l'étude présentée dans ce mémoire consisterait à résoudre les différents problèmes que nous avons rencontrés. Ainsi, si l'on pouvait obtenir des mesures d'intensité résolues spatialement en 2D avec un meilleur rapport signal-sur-bruit, il serait possible d'effectuer une inversion d'Abel. Ceci devrait par exemple permettre de mieux interpréter le comportement spatio-temporel de la température. Les mesures de population des espèces dans l'état fondamental permettraient, quant à elles, de mieux caractériser l'état d'équilibre du plasma en rajoutant une donnée essentielle sur les diagrammes de Boltzmann. On peut aussi indiquer que la description du plasma gagnerait par une extension du code numérique d'un modèle 1D à un modèle 2D.

Une seconde voie de recherche serait de généraliser la caractérisation du plasma en étudiant l'influence de l'atmosphère environnante sur les propriétés et l'expansion de la plume d'ablation. Ceci intéresserait toujours l'analyse multi-élémentaire, mais également d'autres applications à pression atmosphérique ou réduite.

Plus précisément, il serait pertinent de se pencher sur l'interaction ayant lieu entre le plasma et le gaz ambiant. La très haute pression du plasma et son expansion supersonique dans les premiers instants repoussent violemment le gaz environnant. Ce phénomène est connu sous le nom *d'effet chasse-neige* et implique qu'aucun mélange ne se produise entre le plasma et l'atmosphère pour les temps les plus courts. Toutefois, au bout de quelques microsecondes, on estime que la pression a diminué jusqu'à environ 1 atm.³ Pour des temps plus longs, le mélange a donc certainement lieu, probablement de manière turbulente. Or, cette interaction n'est pas prise en compte dans le modèle numérique. Nous croyons qu'elle devrait pouvoir être caractérisée en observant la lumière émise par le plasma primaire d'ablation et celle émise par le plasma secondaire créé à partir du gaz ambiant. Des travaux ont déjà été entamés en ce sens par l'équipe de Vacquié¹³ pour des plasmas d'aluminium et de cuivre dans un environnement d'argon à la pression atmosphérique. Notons que l'existence de ce mélange est susceptible d'influencer les performances du LIPS. En effet, si l'observation des raies des éléments mineurs est réalisée pendant la phase de mélange turbulent (ce qui est probable puisque les observations ne sont généralement faites qu'après 1 μ s), cela pourrait se traduire par

un manque de reproductibilité des mesures d'un tir laser à l'autre et une détérioration du rapport signal-sur-bruit.

De plus, comme nous l'avons mentionné au paragraphe I-IV, la nature et la pression de l'atmosphère environnante ont un impact notable sur les propriétés du plasma et son émission. Incidemment, ces paramètres doivent influencer les capacités d'analyse du LIPS. Or, les études menées à ce propos restent assez empiriques pour le moment (voir les références cités au § I-IV). Même si l'un des grands intérêts du LIPS est de pouvoir être mis en œuvre à l'air libre sans préparation ni manipulation de l'échantillon, il pourrait être envisageable d'opérer en envoyant un jet de gaz sur la cible. Par exemple, St-Onge *et al.*¹⁴ rapportent un accroissement du signal analytique d'un facteur huit pour le fluor et le chlore dans des comprimés pharmaceutiques soumis à un flux d'hélium. Il serait donc des plus intéressant d'étudier de manière systématique l'effet du gaz ambiant sur le plasma.

Enfin, l'influence de la pression ambiante sur l'expansion de la plume d'ablation vaudrait également l'effort d'une étude soignée. Au fur et à mesure que la pression diminue, la géométrie du plasma passe d'un hémisphère à un panache s'étirant le long de l'axe normal à la surface de la cible (voir par exemple les photographies publiées par Lee *et al.*¹⁵). L'observation des profils de densité électronique et de température pour des pressions variant de l'atmosphère au Torr, voire au mTorr, nous permettrait de mieux comprendre les distributions spatiales des plasmas d'ablation et le rôle de la zone de choc dans l'établissement de gradients. De plus, le confinement qu'exerce l'atmosphère diminuant avec la pression, la vitesse d'expansion de la plume devrait s'accroître et, d'après nos conclusions du chapitre III, l'écart à l'ETL devrait être plus marqué. L'application concernée par ces études à pression réduite ne serait plus directement le LIPS, mais le dépôt de couches minces (PLD) ou de nanomatériaux par ablation laser (pour plus d'information, voir par exemple les références^{16,17}). Toutefois, un tel travail permettrait d'aborder la physique fondamentale des plasmas d'ablation sous un angle différent et pourrait éventuellement aider à l'amélioration du code et à son adaptation sur une large plage de pression.

Bref, la caractérisation des plasmas produits par laser dans le régime des bas flux sous atmosphère contrôlée à haute ou basse pression demeure un sujet ouvert pouvant faire l'objet de nombreuses études.

Références

- 1 F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot et M. Sabsabi, *Critical-Point Phase Separation in Laser Ablation of Conductors*, Physical Review Letters **86** (12), 2573-2576 (2001).
- 2 B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal et Y. von Kaenel, *Temporal Characterization of Femtosecond Laser Pulses Induced Plasma for Spectrochemical Analysis of Aluminum Alloys*, Spectrochimica Acta, Part B **56** (6), 987-1002 (2001).
- 3 F. Vidal, S. Laville, T. W. Johnston, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot et M. Sabsabi, *Numerical Simulations of Ultrashort Laser Pulse Ablation and Plasma Expansion in Ambient Air*, Spectrochimica Acta Part B **56** (6), 973-986 (2001).
- 4 S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot et M. Sabsabi, *Fluid Modeling of the Laser Ablation Depth as a Function of the Pulse Duration for Conductors*, Physical Review E **66** (6), 066415 (2002).
- 5 B. Le Drogoff, M. Chaker, J. Margot, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville et F. Vidal, *Influence of the Laser Pulse Duration on Spectrochemical Analysis of Solids by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*, Applied Spectroscopy **58**(1), 122-129 (2004).
- 6 B. Le Drogoff, J. Margot, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston et O. Barthélemy, *Influence of the Laser Pulse Duration on Laser-Produced Plasma Properties*, Plasma Sources Science and Technology **13**(2), 223-230 (2004).
- 7 S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, M. Chaker, B. Le Drogoff, O. Barthélemy, J. Margot et M. Sabsabi, *Modeling the Time Evolution of Laser-Induced Plasmas for Various Pulse Durations and Laser Fluences*, Physics of Plasmas **11**(5), 2182-2190 (2004).
- 8 B. Le Drogoff, M. Chaker, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, O. Barthélemy, J. Margot et M. Sabsabi, *Laser Ablated Volume and Depth as a Function of the*

- Pulse Duration in Aluminum Targets*, Applied Optics **44**(2), sous presse (janvier 2005).
- 9 O. Barthélemy, J. Margot et M. Chaker, *Characterization of the Expansion of an Aluminum Laser-Induced Plasma at Low Fluence in Ambient Air by Fast Photography*, soumis pour 4th Triennial Special Issue of the IEEE Transactions on Plasma Science, Images in Plasma Science, juin 2004.
 - 10 O. Barthélemy, J. Margot, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker, B. Le Drogoff, T. W. Johnston et M. Sabsabi, *Investigation of the State of Local Thermodynamic Equilibrium of an Aluminum Laser-Produced Plasma at Low Fluence*, soumis à Applied Spectroscopy, août 2004.
 - 11 O. Barthélemy, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, V. Detalle, T. W. Johnston, S. Laville, B. Le Drogoff et F. Vidal, *Space and Time Characterization of an Aluminum Laser-Induced Plasma at Low Fluence in Ambient Air*, soumis à Spectrochimica Acta Part B, novembre 2004.
 - 12 F. Vidal, O. Barthélemy, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, T. W. Johnston, S. Laville et B. Le Drogoff, *Numerical Modeling of the Time Evolution of LIBS Plasmas Expansion*, soumis à Spectrochimica Acta Part B, novembre 2004.
 - 13 A. Gomes, A. Aubreton, J.-J. Gonzalez et S. Vacquié, *Experimental and Theoretical Study of the Expansion of a Metallic Vapour Plasma Produced by Laser*, Journal of Physics D **37**(5), 689-696 (2004).
 - 14 L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi et E. B. Vadas, *Quantitative Analysis of Pharmaceutical Products by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part B **57**(7), 1131-1140 (2002).
 - 15 Y-I Lee, T. L. Thiem, G-H. Kim, Y-Y. Teng et J. Sneddon, *Interaction of an Excimer-Laser Beam with Metals. Part III: The Effect of a Controlled Atmosphere in Laser-Ablated Plasma Emission*, Applied Spectroscopy **46**(11), 1597-1604 (1992).
 - 16 *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, édité par D. B. Chrisey et G. K. Hubler, John Wiley & Sons, New York, 1994.

- 17 É. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker, M. Trudeau et D. Guay, *Nanostructured Gold Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition*, Journal of Materials Research **19**(3), 950-958 (2004).

Annexe I

DONNÉES SPECTROSCOPIQUES DES TRANSITIONS ATOMIQUES UTILISÉES

AI-I. Raies du fer neutre (Fe I)

λ (nm)	E_m (eV)	E_n (eV)	A_{mn} (10^8 s^{-1})	ΔA (%)	g_m
344.10	3.65	0.05	0.084	25	5
344.39	3.69	0.09	0.062	25	3
347.67	3.69	0.12	0.054	25	3
349.78	3.65	0.11	0.026	25	5
356.54	4.43	0.96	0.380	25	9
357.01	4.39	0.91	0.677	10	11
360.67	6.13	2.69	0.820	25	13
360.89	4.45	1.01	0.814	10	5
361.88	4.42	0.99	0.730	25	7
363.15	4.37	0.96	0.517	10	9
364.04	6.13	2.73	0.380	25	11
365.15	6.15	2.76	0.620	25	9
371.99	3.39	0	0.162	10	11

λ (nm)	E_m (eV)	E_n (eV)	A_{mn} (10^8 s^{-1})	ΔA (%)	g_m
<i>372.26</i>	<i>3.42</i>	<i>0.09</i>	<i>0.0497</i>	<i>10</i>	<i>5</i>
<i>373.49</i>	<i>4.18</i>	<i>0.86</i>	<i>0.902</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
<i>373.71</i>	<i>3.37</i>	<i>0.05</i>	<i>0.142</i>	<i>10</i>	<i>9</i>
<i>374.56</i>	<i>3.40</i>	<i>0.09</i>	<i>0.115</i>	<i>10</i>	<i>7</i>
<i>375.82</i>	<i>4.26</i>	<i>0.96</i>	<i>0.634</i>	<i>10</i>	<i>7</i>
<i>376.38</i>	<i>4.28</i>	<i>0.99</i>	<i>0.544</i>	<i>10</i>	<i>5</i>
<i>376.55</i>	<i>6.53</i>	<i>3.24</i>	<i>0.980</i>	<i>25</i>	<i>15</i>
<i>380.53*</i>	<i>6.56</i>	<i>3.3</i>	<i>0.980</i>	<i>25</i>	<i>11</i>
<i>381.58</i>	<i>4.73</i>	<i>1.48</i>	<i>1.300</i>	<i>25</i>	<i>7</i>
<i>382.04</i>	<i>4.10</i>	<i>0.86</i>	<i>0.668</i>	<i>10</i>	<i>9</i>
<i>382.44</i>	<i>3.24</i>	<i>0</i>	<i>0.0283</i>	<i>10</i>	<i>7</i>
<i>382.78</i>	<i>4.80</i>	<i>1.56</i>	<i>1.050</i>	<i>10</i>	<i>5</i>
<i>384.10</i>	<i>4.83</i>	<i>1.61</i>	<i>1.300</i>	<i>25</i>	<i>3</i>
<i>385.64</i>	<i>3.27</i>	<i>0.05</i>	<i>0.0464</i>	<i>10</i>	<i>5</i>
<i>385.99</i>	<i>3.21</i>	<i>0</i>	<i>0.097</i>	<i>10</i>	<i>9</i>
<i>404.58</i>	<i>4.55</i>	<i>1.48</i>	<i>0.863</i>	<i>10</i>	<i>9</i>
<i>406.36</i>	<i>4.61</i>	<i>1.56</i>	<i>0.680</i>	<i>25</i>	<i>7</i>
<i>407.17</i>	<i>4.65</i>	<i>1.61</i>	<i>0.765</i>	<i>10</i>	<i>5</i>

Dans le tableau ci-dessus, les lignes horizontales délimitent les raies en huit groupes correspondants aux huit fenêtres spectrales employées pour l'acquisition (cf. chapitre III).

Les raies écrites en italique sont celles employées pour tracer les diagrammes de Boltzmann restreints (chapitre I et III).

La transition à 380.53 nm et marquée par une astérisque est la raie qui n'est pas visible sur les spectres lorsque le plasma est créé par le laser Ti:Saphir (chapitre III).

Le potentiel d'ionisation du fer neutre est de 7.90 eV.

AI-II. Raies du fer ionisé une fois (Fe II)

λ (nm)	E_m (eV)	E_n (eV)	A_{mn} (10^8 s^{-1})	ΔA (%)	g_m
259.84	4.82	0.05	1.30	10	6
259.94	4.77	0	2.20	10	10
261.19	4.79	0.05	1.10	10	8
261.38	4.85	0.11	2.00	10	2
261.76	4.82	0.08	0.44	10	6
262.83	4.84	0.12	0.86	10	4
271.44	5.55	0.99	0.55	25	6
273.95	5.51	0.99	1.90	10	8
275.33	7.77	3.27	1.2	50	12
275.57	5.48	0.99	2.1	10	10
277.93	7.73	3.27	0.76	50	8
278.37	7.70	3.24	0.70	50	10

Dans le tableau ci-dessus, les lignes horizontales délimitent les raies en trois groupes correspondants aux trois fenêtres spectrales employées pour l'acquisition.

Le potentiel d'ionisation du fer ionisé une fois est de 16.19 eV.

AI-III. Raies de l'aluminium ionique (Al II) et du magnésium (Mg)

λ (nm)	E_m (eV)	E_n (eV)	A_{mn} (10^8 s^{-1})	ΔA (%)	g_m
AlII 281.62	17.81	13.41	3.83	25	1
MgII 279.55	12.08	7.65	2.60	25	4
MgI 285.21	4.35	0	4.95	10	3

Ces trois raies sont observées sur la même fenêtre spectrale.

Dans ce tableau particulier, les niveaux d'énergie sont donnés à partir du fondamental de l'atome neutre de chaque espèce, tel qu'indiqué dans le texte du chapitre IV.

Les potentiels d'ionisation de l'aluminium neutre et ionisé une fois sont respectivement 5.99 eV et 18.83 eV. Ceux du magnésium neutre et ionisé une fois sont 7.65 eV et 15.04 eV, respectivement.

AI-IV. Références

Ces données spectroscopiques proviennent du site Internet National Institute of Standards and Technology Atomic Spectra Database :

(http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd).

Les notations utilisées sont les suivantes :

- λ est la longueur d'onde de la raie correspondant à la transition observée.
- E_m et E_n sont respectivement l'énergie des niveaux supérieur et inférieur de la transition.
- A_{mn} est la probabilité de transition spontanée du niveau m vers le niveau n et ΔA est l'incertitude sur cette probabilité.
- g_m est le poids statistique du niveau supérieur de la transition.

Annexe II

PARAMÈTRES TEMPORELS DES ACQUISITIONS

Dans les tableaux suivants, le retard entre l'allumage du plasma et le début de l'acquisition est noté t_R , la durée de l'enregistrement est notée t_L . Une résolution temporelle plus fine est réalisée pour l'observation des raies Al II 281.62 nm, Mg II 279.55 nm et Mg I 285.21 nm (apparaissant sur la même fenêtre spectrale) que pour les raies neutres du fer.

AII-I. Mesures intégrées spatialement (chapitres II et III)

Les retards correspondant à la même durée d'enregistrement sont notés sous la forme d'un intervalle. L'incrément de temps entre deux retards consécutifs est égal à t_L .

Raies Al II et Mg		Raies Fe I	
t_R (μs)	t_L (μs)	t_R (μs)	t_L (μs)
[0, 1[0.05	[0, 1[0.2
[1, 2[0.1	[1, 5[0.5
[2, 3[0.2	[5, 10[1
[3, 5[0.5	[10, 30[5
5 et plus	1	30 et plus	10

AII-II. Mesures résolues spatialement (chapitre IV)

Seuls quelques instants d'observation, choisis avec soin le long de l'évolution temporelle du plasma, sont utilisés dans le cas des mesures effectuées avec résolution spatiale.

Raies Al II et Mg		Raies Fe I	
t_R	t_L	t_R	t_L
50 ns	50 ns	2 μ s	500 ns
100 ns	50 ns	3 μ s	500 ns
200 ns	50 ns	5 μ s	1 μ s
300 ns	50 ns	10 μ s	5 μ s
800 ns	50 ns	20 μ s	5 μ s
1 μ s	100 ns	30 μ s	10 μ s
2 μ s	200 ns		
3 μ s	500 ns		

