



Développement de la technique de la double impulsion laser pour améliorer les performances analytiques de l'Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Émission Optique (AL/SEO) sur solides

Céline Gautier

► To cite this version:

Céline Gautier. Développement de la technique de la double impulsion laser pour améliorer les performances analytiques de l'Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Émission Optique (AL/SEO) sur solides : Applications nucléaires et géologiques. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2005. Français. NNT : 2005NAN10136 . tel-00011366

HAL Id: tel-00011366

<https://theses.hal.science/tel-00011366>

Submitted on 12 Jan 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. S.T.M.P.

Ecole Doctorale RP2E (Ressources, Produits, Procédés et Environnement)

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Sciences de l'Univers

par

Céline GAUTIER

**Développement de la technique de la double impulsion laser
pour améliorer les performances analytiques de l'Ablation Laser
couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO) sur solides.
Applications nucléaires et géologiques.**

Soutenue le 11 octobre 2005

Membres du jury :

M. J. LEROY	Président	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
M. D. GÜNTHER	Rapporteur	Professeur, ETH, Zürich, Suisse
M. R. OLTRA	Rapporteur	Directeur de Recherche, CNRS, Dijon
M. J. DUBESSY		Directeur de recherche, CNRS, Nancy
M. P. FICHET		Ingénieur de recherche, CEA, Saclay
M. P. MAUCHIEN		Ingénieur de recherche, CEA, Saclay
Mme M.C. BOIRON	Invitée	Chargée de recherche, CNRS, Nancy

Avant propos

Je tiens tout d'abord à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique (Délégation Nord-Est) et le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA Saclay) pour avoir cofinancé cette thèse. Je remercie X. Vitart (DPC), P. Pierrard (SCPA) et P. Mauchien (SCP) de m'avoir accueillie respectivement au sein de leurs départements et services au CEA Saclay.

Cette thèse a été effectuée au CEA Saclay dans le Laboratoire de Réactivité des Surfaces et des Interfaces (LRSI¹) dirigé initialement par Annie Rivoallan, puis par Laurent Salmon. Le travail réalisé a été mené en collaboration avec le Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R² - Vandoeuvre-lès-Nancy) dirigé par Jacques Leroy et Michel Cathelineau.

Je remercie Jean Dubessy mon directeur de thèse pour son regard attentif porté à mes travaux, pour son expertise apportée sur les applications géologiques, mais également pour son enthousiasme témoigné et la confiance accordée à mes travaux.

J'adresse aussi mes plus sincères remerciements à Pascal Fichet qui m'a encadré pendant trois ans au CEA. Je le remercie pour son expertise dans le domaine analytique, et surtout pour son aide, sa disponibilité de tous les jours, ses encouragements et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse qui ont accepté de juger ce travail : madame Marie-Christine Boiron, messieurs Detlef Günther, Jacques Leroy, Patrick Mauchien et Roland Oltra.

Je remercie Denis Menut, Jean-Luc Lacour pour leurs appuis techniques et leurs précieux conseils, mais également Daniel L'hermite pour sa contribution sur les interprétations physiques et Michel Tabarant pour son aide dans la préparation des échantillons et dans la mesure des cratères.

¹ LRSI - CEA Saclay - DEN/SAC/DPC/SCP/ LRSI - Bât 391 et 467 - 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

² G2R - CREGU - UMR 7566 - UHP Nancy 1 - BP 239 - 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

Je remercie les personnes du bâtiment 391 et plus récemment du bâtiment 467 qui m'ont témoigné leurs sympathies et qui ont ainsi contribué à l'accomplissement de ce travail. Mes pensées vont plus particulièrement à Evelyne, Frédéric (qui m'a toujours rappelé que j'avais une thèse à finir), Gabriel, Thomas, aux différents stagiaires, thésards et post-docs qui ont animé le bureau (Christophe, Elisabeth)... Pour terminer, après trois ans de cohabitation dans le même bureau, je remercie vivement Béatrice qui m'a supportée, motivée par nos échanges sur la physique des plasmas et nos discussions (pas toujours scientifiques).

Enfin, je tiens à remercier mes amis et ma famille et plus particulièrement mes parents pour m'avoir encouragée et soutenue pendant toutes ces années...

Résumé

La technique de la double impulsion laser a été développée pour améliorer les performances analytiques de l'Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO). Cette approche repose sur l'ajout d'une deuxième impulsion laser résolue temporellement au système AL/SEO classique. Elle a été étudiée sur des alliages d'aluminium selon différentes géométries des deux faisceaux laser (géométrie orthogonale et géométrie colinéaire) avant d'être appliquée sur différents matériaux (verre synthétique, roche, acier, chlorure de sodium). Le gain d'intensité mesuré en double impulsion dépend des paramètres temporels, du niveau d'énergie de départ de la raie d'émission, de la concentration de l'élément étudié et de la matrice analysée. La technique de la double impulsion laser en AL/SEO peut s'avérer particulièrement intéressante afin d'améliorer la sensibilité analytique vis-à-vis de matrices vitreuses contenant des éléments émettant des raies à partir de hauts niveaux d'énergie de départ.

Mots-clés : ablation laser, spectrométrie d'émission optique, analyse élémentaire, plasma, aluminium, verre, roche, acier

Abstract

The double-pulse technique has been developed to improve the analytical performance of Laser Ablation coupled to Optical Emission Spectroscopy (LA/OES). This approach relies on the addition of a second time-resolved laser pulse to the classical LA/OES system. It has been studied on aluminium alloys according to different geometries of the two laser beams (orthogonal and collinear geometries) before being applied to different materials (synthetic glass, rock, steel, sodium chloride). The increase in emission intensity depends on the temporal parameters, on the excitation energy level of the emission line, on the concentration of the studied element and on the analyzed matrix. The double-pulse LA/OES technique can be particularly interesting to improve the sensitivity towards vitreous matrices containing elements emitting lines with high excitation energy levels.

Keywords: laser ablation, optical emission spectroscopy, elemental analysis, plasma, aluminium, glass, rock, steel

Table des matières

<i>Avant propos</i>	3
<i>Résumé</i>	5
<i>Abstract</i>	5
<i>Table des matières</i>	7
<i>Table des illustrations</i>	13
<i>Liste des figures</i>	13
<i>Liste des tableaux</i>	16
<i>Introduction générale</i>	19
<i>Chapitre I. Etat de l'art</i>	25
<i>I.1. Contexte de l'étude</i>	27
<i>I.2. L'AL/SEO</i>	30
<i>I.2.1. Principe général</i>	30
<i>I.2.1.1. Processus d'ablation et formation du plasma</i>	30
<i>I.2.1.2. Spectrométrie d'émission optique</i>	31
<i>I.2.2. Paramètres physiques</i>	33
<i>I.2.2.1. Température et densité électronique du plasma</i>	33
<i>I.2.2.1.1. Méthode de Boltzmann</i>	34
<i>I.2.2.1.2. Méthode de Saha</i>	35
<i>I.2.2.2. Méthode de Saha-Boltzmann</i>	36
<i>I.2.3. Résolution temporelle</i>	38

I.2.4.	<i>Performances analytiques</i>	39
I.2.4.1.	<i>Domaines d'applications</i>	39
I.2.4.2.	<i>Limite de détection</i>	40
I.2.4.3.	<i>Auto-absorption</i>	44
I.2.4.4.	<i>Effets de matrice</i>	45
I.2.5.	<i>Voies d'amélioration des performances analytiques de l'AL/SEO</i> ...	47
I.2.5.1.	<i>La LIBS-LEAFS</i>	48
I.2.5.2.	<i>La modification de l'environnement d'analyse</i>	49
I.2.5.3.	<i>L'augmentation de l'énergie d'ablation</i>	52
I.2.5.3.1.	<i>Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains d'intensité obtenus</i>	53
I.2.5.3.2.	<i>Interprétation des résultats</i>	54
I.2.5.3.2.1.	<i>Méthode de Saha-Boltzmann</i>	54
I.2.5.3.2.2.	<i>Modèle physique</i>	56
I.2.5.3.3.	<i>Fond continu</i>	59
I.2.5.3.4.	<i>Auto-absorption</i>	59
I.2.5.4.	<i>L'approche de la double impulsion laser</i>	61
I.3.	<i>La double impulsion laser en AL/SEO</i>	62
I.3.1.	<i>Différentes configurations étudiées dans la littérature</i>	63
I.3.2.	<i>Résolution temporelle</i>	65
I.3.3.	<i>Géométrie orthogonale</i>	66
I.3.3.1.	<i>Reclaquage dans le plasma</i>	66
I.3.3.2.	<i>Claquage atmosphérique de pré-ablation</i>	68
I.3.4.	<i>Géométrie colinéaire</i>	70
I.3.5.	<i>Bilan</i>	73

Chapitre II. Conditions opératoires.....	75
II.1. Choix et caractéristiques des lasers.....	77
II.2. Système optique.....	78
II.2.1. Géométrie orthogonale.....	78
II.2.2. Géométrie colinéaire.....	80
II.3. Analyse de l'émission optique.....	83
II.3.1. Analyse temporelle.....	83
II.3.2. Analyse spectrale.....	84
II.3.2.1. Spectromètre à géométrie Czerny-Turner.....	84
II.3.2.1.1. Choix des fenêtres spectrales.....	84
II.3.2.1.2. Paramètres temporels.....	85
II.3.2.2. Spectromètres à échelle.....	86
II.3.2.2.1. Etendues spectrales.....	86
II.3.2.2.2. Paramètres temporels.....	87
II.3.3. Exploitation des données.....	88
II.4. Choix des matériaux.....	89
Chapitre III. Etude de la technique de la double impulsion laser en AL/SEO sur des échantillons d'aluminium.....	93
III.1. Géométrie orthogonale.....	95
III.1.1. Reclaquage dans le plasma.....	95
III.1.1.1. Analyse temporelle.....	95
III.1.1.2. Analyse spectrale.....	97
III.1.1.2.1. Influence de la durée entre les deux impulsions Δt.....	97
III.1.1.2.1.1. Spectromètre à géométrie Czerny-Turner.....	97
III.1.1.2.1.2. Spectromètre à échelle.....	99
III.1.1.2.2. Influence du délai de déclenchement de la caméra t_d.....	101

III.1.1.3.	Interprétation des résultats.....	103
III.1.1.3.1.	Influence de la durée entre les deux impulsions	103
III.1.1.3.2.	Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains obtenus en double impulsion	105
III.1.1.3.3.	Méthode de Saha-Boltzmann	107
III.1.1.3.4.	Modèle physique.....	109
III.1.1.4.	Performances analytiques.....	112
III.1.1.5.	Effets de l'auto-absorption.....	114
III.1.1.6.	Influence de la longueur d'onde du faisceau de reclaquage... 116	
III.1.1.6.1.	Influence de la durée entre les deux impulsions	116
III.1.1.6.2.	Interprétation des résultats.....	117
III.1.1.6.2.1.	Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains obtenus en double impulsion.....	117
III.1.1.6.2.2.	Modèle physique.....	118
III.1.2.	Claquage atmosphérique de pré-ablation.....	119
III.1.2.1.	Analyse spectrale.....	120
III.1.2.1.1.	Influence de la durée entre les deux impulsions Δt	120
III.1.2.1.1.1.	Spectromètre à géométrie Czerny-Turner.....	120
III.1.2.1.1.2.	Spectromètre à échelle.....	121
III.1.2.1.2.	Influence du délai de déclenchement de la caméra t_d	123
III.1.2.2.	Interprétation des résultats.....	124
III.1.2.2.1.	Influence de la durée entre les deux impulsions	124
III.1.2.2.2.	Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains obtenus en double impulsion	125
III.1.2.2.3.	Méthode de Saha-Boltzmann	126
III.1.2.2.4.	Modèle physique.....	126
III.1.2.3.	Performances analytiques.....	127
III.1.3.	Bilan sur la géométrie orthogonale.....	128

III.2. Géométrie colinéaire.....	130
III.2.1. Analyse temporelle.....	130
III.2.2. Analyse spectrale.....	132
III.2.2.1. Influence de la durée entre les deux impulsions Δt.....	132
III.2.2.1.1. Spectromètre à géométrie Czerny-Turner	132
III.2.2.1.2. Spectromètre à échelle.....	135
III.2.2.1.2.1. Raies détectées dans les alliages d'aluminium	135
III.2.2.1.2.2. Raies de l'atmosphère.....	137
III.2.2.1.3. Influence du délai de déclenchement de la caméra t_d	138
III.2.2.2. Interprétation des résultats.....	138
III.2.2.2.1. Influence de la durée entre les deux impulsions	138
III.2.2.2.2. Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains obtenus en double impulsion	140
III.2.2.2.3. Méthode de Saha-Boltzmann	142
III.2.2.2.4. Modèle physique.....	143
III.2.2.3. Performances analytiques.....	145
III.2.2.4. Effets de l'auto-absorption.....	146
III.2.2.5. Bilan sur la géométrie colinéaire.....	151
III.3. Bilan.....	152
 Chapitre IV. Applications de la technique de la double impulsion laser en AL/SEO sur différents types de matériaux.....	 155
IV.1. Verres synthétiques.....	157
IV.1.1. Optimisation des conditions opératoires.....	157
IV.1.1.1. Analyse temporelle.....	157
IV.1.1.2. Analyse spectrale.....	159
IV.1.2. Interprétation des résultats.....	161

<i>IV.2. Roches.....</i>	<i>164</i>
<i>IV.2.1. Optimisation des conditions opératoires.....</i>	<i>164</i>
<i>IV.2.1.1. Analyse temporelle.....</i>	<i>164</i>
<i>IV.2.1.2. Analyse spectrale.....</i>	<i>166</i>
<i>IV.2.2. Interprétation des résultats.....</i>	<i>168</i>
 <i>IV.3. Aciers.....</i>	 <i>171</i>
<i>IV.3.1. Optimisation des conditions opératoires.....</i>	<i>171</i>
<i>IV.3.1.1. Analyse temporelle.....</i>	<i>171</i>
<i>IV.3.1.2. Analyse spectrale.....</i>	<i>172</i>
<i>IV.3.2. Interprétation des résultats.....</i>	<i>173</i>
 <i>IV.4. Echantillon de chlorure de sodium.....</i>	 <i>178</i>
<i>IV.4.1. Optimisation des conditions opératoires.....</i>	<i>179</i>
<i>IV.4.1.1. Analyse temporelle.....</i>	<i>179</i>
<i>IV.4.1.2. Analyse spectrale.....</i>	<i>180</i>
<i>IV.4.2. Interprétation des résultats.....</i>	<i>181</i>
 <i>IV.5. Comparaison des différentes matrices.....</i>	 <i>183</i>
 <i>Conclusion et Perspectives.....</i>	 <i>189</i>
 <i>Références bibliographiques.....</i>	 <i>195</i>
 <i>Annexes.....</i>	 <i>205</i>

Table des illustrations

Liste des figures

Figure 1 : Cartographies de pastilles d'oxydes mixtes Ce-U avant et après frittage [1].....	28
Figure 2 : Courbe d'étalonnage obtenue en AL/SEO pour le rapport Na/K sur des échantillons standards et des inclusions fluides naturelles [18].	29
Figure 3 : Exemple de spectre obtenu en AL/SEO sur une roche (trachyandésite).	32
Figure 4 : Droite d'étalonnage obtenue en AL/SEO pour la raie de Cu I (327,39 nm)	33
Figure 5 : Droite de Saha-Boltzmann tracée à partir des raies de Fe	38
Figure 6 : Profils temporels du fond continu et d'une raie d'émission Fe I (372,00 nm) enregistrés à partir d'un tube photomultiplicateur.	39
Figure 7 : Schéma de la résolution temporelle d'une analyse AL/SEO en simple impulsion.	39
Figure 8 : Courbe d'étalonnage obtenue pour la raie de Cu I (327,39 nm) avec des expériences de simple impulsion d'énergie d'ablation de 55 mJ sur des cibles d'aluminium.	44
Figure 9 : Spectres obtenus par Sallé et al. [15] sur NaCl sous pression atmosphérique dans l'air et sous atmosphère martienne (7 torrs de CO ₂).	51
Figure 10 : Influence de l'énergie d'ablation sur l'intensité	52
Figure 11 : Gain d'intensité obtenu pour des expériences d'AL/SEO en simple impulsion.....	53
Figure 12 : Spectres obtenus sur du chlorure de sodium pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 110 mJ et 220 mJ.	54
Figure 13 : Droites de Saha-Boltzmann tracées à partir des raies de Fe pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 110 mJ et 220 mJ.....	55
Figure 14 : Profils temporels du fond continu pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 55 mJ et 110 mJ.	59
Figure 15 : Droites d'étalonnage obtenues pour la raie de Cu I (327,39 nm) pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 55 mJ et 110 mJ.....	60
Figure 16 : Evolution du nombre de communications (revues scientifiques et proceedings) sur la technique de la double impulsion laser en AL/SEO.	62
Figure 17 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par Pu et al. [92].....	63
Figure 18 : Schéma de principe de la double impulsion laser en géométrie colinéaire.....	63
Figure 19 : Schéma de principe de la double impulsion laser dans le cadre du reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale.	64
Figure 20 : Schéma de principe de la double impulsion laser dans le cadre du claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale.....	64
Figure 21 : Schéma de la résolution temporelle d'une analyse AL/SEO en double impulsion.	65
Figure 22 : Schéma du dispositif expérimental utilisé en géométrie orthogonale.	78
Figure 23 : Spectre obtenu en AL/SEO sur un alliage d'aluminium.....	85
Figure 24 : Evolution des spectres centrés à 282 nm en simple impulsion en fonction du délai de déclenchement de la caméra.	85
Figure 25 : Spectre obtenu en AL/SEO sur un échantillon d'aluminium	87
Figure 26 : Profils temporels de la raie de Mg II (280,27 nm) en simple et	96
Figure 27 : Profils temporels de la raie de Mg I (285,21 nm) en simple et	96
Figure 28 : Zooms des profils temporels des raies de Mg II (280,27 nm) et	96
Figure 29 : Spectres obtenus sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm en simple et en double impulsion (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ;	98
Figure 30 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ;	99
Figure 31 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour le schéma de reclaquage dans le plasma (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ;	100
Figure 32 : Evolution temporelle de l'émission du fond continu et	102
Figure 33 : Transmission d'un plasma en fonction du temps [115].	104
Figure 34 : Gain d'intensité obtenu en simple impulsion	106
Figure 35 : Droites de Saha-Boltzmann obtenues en simple et en double impulsion (énergie d'ablation : 110 mJ pour chaque impulsion ;	108
Figure 36 : Evolution de la température du plasma et du rapport	109
Figure 37 : Modèle physique appliqué aux données obtenues pour le schéma du reclaquage dans le plasma avec des durées entre les deux impulsions de 200 ns et 2000 ns.	111

Table des illustrations

Figure 38 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Mg II (280,27 nm).....	113
Figure 39 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Cu I (327,39 nm).....	113
Figure 40 : Influence de la durée entre les deux impulsions.....	115
Figure 41 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions (énergie d'ablation [532 nm] pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage [532 nm].....	116
Figure 42 : Gain d'intensité en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission pour les deux longueurs d'onde du faisceau de reclaquage (532 nm et 1064 nm).....	118
Figure 43 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (énergie de pré-ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ;.....	120
Figure 44 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions pour le schéma basé sur le claquage atmosphérique de pré-ablation (énergie de pré-ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).....	121
Figure 45 : Evolution temporelle de l'émission du fond continu et de la raie.....	123
Figure 46 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission (énergie de pré-ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ;.....	125
Figure 47 : Gain d'intensité obtenu en géométrie orthogonale en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission (délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s) [84].....	128
Figure 48 : Profils temporels du fond continu (282 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0$ μ s, 0,5 μ s, 1 μ s, 5 μ s et 10 μ s).....	131
Figure 49 : Profils temporels de la raie d'Al II (281,62 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0$ μ s, 0,5 μ s, 1 μ s, 5 μ s et 10 μ s).....	132
Figure 50 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 3 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s).....	133
Figure 51 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 0,5 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s).....	134
Figure 52 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour une sélection de raies d'émission (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ;.....	135
Figure 53 : Spectres des raies de Cu I et de Mg I obtenus avec le spectromètre Mechelle 5000/ISTAR (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 3 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s ; temps d'exposition : 1 s).....	136
Figure 54 : Influence de la durée entre les deux impulsions Δt pour les raies de l'atmosphère (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 3 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s ; temps d'exposition : 1 s).....	137
Figure 55 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ.....	141
Figure 56 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Mg II (280,27 nm) en simple impulsion (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2$ μ s et $\Delta t = 10$ μ s) pour des échantillons d'aluminium (mêmes paramètres que sur la Figure 55).....	145
Figure 57 : Spectres centrés à 309 nm obtenus en simple impulsion.....	146
Figure 58 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Cu I (327,39 nm) pour de faibles concentrations en simple (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2$ μ s et $\Delta t = 10$ μ s) pour des échantillons d'aluminium (délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).....	147
Figure 59 : Influence de la durée entre les deux impulsions.....	148
Figure 60 : Courbes d'étalonnage établies pour la raie de Cu I (327,39 nm) pour de fortes concentrations en simple (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2$ μ s et $\Delta t = 10$ μ s) pour des échantillons d'aluminium (délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).....	149
Figure 61 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Si I (390,55 nm) en simple (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2$ μ s et $\Delta t = 10$ μ s).....	150
Figure 62 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ.....	152
Figure 63 : Profils temporels du fond continu (287,4 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions.....	158
Figure 64 : Profils temporels de la raie de Si I (288,16 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions.....	159
Figure 65 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon de verre (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ;.....	160

Table des illustrations

Figure 66 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ	162
Figure 67 : Profils temporels du fond continu (287,4 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5$ μ s) pour les échantillons de verre,	164
Figure 68 : Profils temporels de la raie de Si I (288,16 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5$ μ s) pour les échantillons de verre,	165
Figure 69 : Profils temporels de la raie de Mg II (279,55 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions	166
Figure 70 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon d'obsidienne (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ;	167
Figure 71 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon de trachyandésite (mêmes paramètres que sur la Figure 70).....	167
Figure 72 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ	169
Figure 73 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ	170
Figure 74 : Profils temporels du fond continu (277,15 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions	171
Figure 75 : Profils temporels de la raie de Fe II (275,55 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions	172
Figure 76 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon d'acier (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ;	173
Figure 77 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ de raies d'émission en simple (SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5$ μ s)	174
Figure 78 : Profils temporels de la raie de Fe II (275,55 nm) obtenus en double impulsion (CG 110+110 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions	176
Figure 79 : Spectres centrés à 480 nm obtenus en simple (SP 55 mJ) et	178
Figure 80 : Profils temporels de la raie de Cl II (479,46 nm) obtenus en double impulsion (CG 110+110 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions	179
Figure 81 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon de chlorure de sodium (énergie de chaque impulsion : 110 mJ ;	180
Figure 82 : Spectres centrés à 480 nm obtenus en simple et en double impulsion	181
Figure 83 : Spectres centrés à 840 nm obtenus en simple et en double impulsion	182
Figure 84 : Profils temporels de la raie de Mg II (279,55 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5$ μ s) pour différents échantillons (aluminium, verre, trachyandésite), les concentrations en Mg sont données entre parenthèses.	183
Figure 85 : Profils temporels de la raie de Fe I (372,00 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 1$ μ s) pour différents échantillons (acier, trachyandésite).	184
Figure 86 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de raies d'émission en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5$ μ s) pour différents types de matériaux.	184

Liste des tableaux

Tableau 1 : Données spectroscopiques des raies d'émission de fer utilisées pour tracer la droite de Saha-Boltzmann [19, 23].	37
Tableau 2 : Récapitulatif des résultats analytiques obtenus en AL/SEO [26].	41
Tableau 3 : Eléments déterminés par AL/SEO dans des échantillons métalliques et leurs limites de détection [25*,60].	42
Tableau 4 : Eléments déterminés par AL/SEO dans des échantillons de sols et leurs limites de détection [25*, 53].	42
Tableau 5 : Eléments déterminés par AL/SEO dans des échantillons liquides et leurs limites de détection [13*, 14].	43
Tableau 6 : Paramètres physiques déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann.	55
Tableau 7 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.	58
Tableau 8 : Récapitulatif des conditions expérimentales appliquées avant ce travail et des résultats analytiques pour les expériences de double impulsion dans le cadre du reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale (λ est la longueur d'onde du laser, Δt correspond à la durée entre les deux impulsions).	66
Tableau 9 : Récapitulatif des conditions expérimentales appliquées dans la littérature avant ce travail et des résultats analytiques pour les expériences basées sur le claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale (λ est la longueur d'onde du laser, Δt correspond à la durée entre les deux impulsions).	68
Tableau 10 : Récapitulatif des conditions expérimentales appliquées dans la littérature avant ce travail et des résultats analytiques pour les expériences de double impulsion en géométrie colinéaire pour des cibles métalliques solides (λ est la longueur d'onde du laser ; Δt correspond à la durée entre les deux impulsions, l'indice I correspond aux raies d'émission neutres et l'indice II correspond aux raies d'émission ioniques).	71
Tableau 11 : Compositions chimiques des échantillons d'aluminium utilisés.	90
Tableau 12 : Compositions chimiques des échantillons de verres utilisés.	90
Tableau 13 : Compositions chimiques des échantillons de roches utilisés.	91
Tableau 14 : Compositions chimiques des échantillons d'aciers utilisés.	91
Tableau 15 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre du schéma du reclaquage dans le plasma avec une durée entre les deux impulsions de 200 ns (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns) pour une sélection de raies d'émission [85].	106
Tableau 16 : Paramètres physiques déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann.	108
Tableau 17 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.	110
Tableau 18 : Limites de détection (Ldd) obtenues simultanément avec le spectromètre à échelle pour les expériences de simple impulsion (SP 110 mJ) et de double impulsion (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns).	114
Tableau 19 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission pour les deux longueurs d'onde du faisceau de reclaquage (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns).	118
Tableau 20 : Paramètres physiques déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann.	126
Tableau 21 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.	126
Tableau 22 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ et $10 \mu s$) pour une sélection de raies d'émission.	142
Tableau 23 : Paramètres physiques du plasma déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann en simple impulsion (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ et $10 \mu s$).	143
Tableau 24 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.	144
Tableau 25 : Limites de détection LDD obtenues simultanément avec le spectromètre à échelle pour les expériences de simple et de double impulsion en géométrie colinéaire.	145
Tableau 26 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour une sélection de raies d'émission détectées à partir d'échantillons de verre.	161
Tableau 27 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ) pour une sélection de raies d'émission détectées à partir d'échantillons d'obsidienne et de trachyandésite.	168

Table des illustrations

Tableau 28 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour une sélection de raies d'émission détectées à partir d'échantillons d'acier.....	173
Tableau 29 : Gains d'intensité attendus (par rapport au cas SP 55 mJ) pour des matrices vitreuses dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour une sélection de raies d'émission neutres et ioniques les plus sensibles en AL/SEO (notées respectivement I et II).	186
Tableau 30 : Gains d'intensité attendus (par rapport au cas SP 55 mJ) pour des matrices vitreuses dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour une sélection de raies d'émission neutres et ioniques les plus sensibles en AL/SEO (notées respectivement I et II).	187

Introduction générale

Le travail présenté ici est issu d'une collaboration entre le Laboratoire de Réactivité des Surfaces et des Interfaces du CEA (LRSI - Saclay) et le Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R - CREGU - UMR 7566 - Vandoeuvre-lès-Nancy). Le rapprochement entre les deux laboratoires, qui existe depuis la fin des années 80, a permis d'engager un travail de fond sur l'utilisation de l'ablation laser à des fins analytiques, incluant à la fois la physique de l'interaction laser-matière et les développements analytiques.

Le CEA et le G2R-CREGU ont confirmé les potentialités de l'**Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO)** ou Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) pour des **problématiques nucléaires et environnementales**. L'AL/SEO, technique d'analyse « tout optique », peut être appliquée en vue d'analyses dans des contextes difficiles (comme le domaine nucléaire), mais aussi en vue d'analyses directes d'échantillons d'intérêt environnemental ou géochimique (tels que les inclusions fluides), d'où la collaboration des deux laboratoires.

Le principe de l'AL/SEO est basé sur la **focalisation d'une impulsion laser courte de forte puissance** à la surface d'un échantillon. Sous le flux d'énergie élevé, les atomes de la surface sont arrachés et forment un **plasma**. Le signal analytique est obtenu en mesurant l'**émission lumineuse des atomes et des ions présents dans le plasma à l'état excité**. Les longueurs d'onde et les intensités des raies d'émission sont caractéristiques de la composition de la cible irradiée.

L'AL/SEO peut ainsi être utilisée pour effectuer des **analyses élémentaires** sur tout type d'échantillon, sans préparation préalable, à pression atmosphérique dans l'air. Cette technique d'analyse présente de nombreux avantages, néanmoins ses **performances analytiques** peuvent être limitées (en terme de limite de détection pour de faibles concentrations en éléments et de saturation des raies d'émission par auto-absorption pour de fortes concentrations en éléments).

En conséquence, des besoins se font ressentir en vue de l'amélioration des performances analytiques de **l'approche AL/SEO classique** dite « **en simple impulsion** ». Pour résoudre ce problème, la **technique de la double impulsion laser** a été jugée prometteuse, ce qui a fait l'objet de ce travail de recherche. Cette technique repose sur **l'ajout d'une deuxième impulsion laser résolue temporellement au système AL/SEO classique en simple impulsion**. Les résultats publiés dans la littérature sont très dispersés et ne permettent pas de déterminer la meilleure géométrie des deux faisceaux laser et de conclure sur l'efficacité de la technique de la double impulsion laser.

La thèse présente un double objectif :

- l'étude de la technique de la double impulsion laser en AL/SEO sur des matrices de référence en aluminium,
- l'application de cette technique sur différents types de matériaux (verres synthétiques, roches, aciers, chlorure de sodium).

Ces travaux ont pour finalité la caractérisation de l'efficacité de la technique de la double impulsion laser et d'en déduire ses potentialités pour des applications nucléaires et géologiques.

Ce mémoire se divise en quatre parties.

Dans la première partie dédiée à **l'état de l'art**, les notions nécessaires à la compréhension de ce travail seront introduites de la manière suivante :

- le contexte de l'étude,
- la description de l'Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO) : principe général, paramètres physiques du plasma, résolution temporelle, performances analytiques, voies d'amélioration des performances analytiques,
- la description de la technique de la double impulsion laser en AL/SEO : état de l'art présentant les différentes configurations des faisceaux laser développées dans la littérature, résolution temporelle, étude bibliographique sur la géométrie orthogonale et la géométrie colinéaire,
- un bilan.

Dans une deuxième partie, les **conditions opératoires** utilisées seront décrites :

- le choix et les caractéristiques des lasers,
- le système optique pour chaque configuration,
- l'analyse de l'émission optique : analyse temporelle et analyse spectrale avec différents systèmes de détection,
- l'exploitation des données avec le choix de la normalisation des signaux,
- le choix des matériaux.

La troisième partie sera consacrée à l'**étude de la technique de la double impulsion laser** sur des **alliages solides de référence en aluminium** dans le but de déterminer la configuration la plus appropriée aux analyses en AL/SEO. Pour chaque configuration, elle présentera des analyses temporelles et spectrales, une interprétation des résultats et une évaluation des performances analytiques en donnant :

- les résultats obtenus en géométrie orthogonale,
- les résultats obtenus en géométrie colinéaire,
- un bilan.

La quatrième partie exposera des **applications de la technique de la double impulsion laser**. Elle comprendra une optimisation des conditions opératoires et une interprétation des résultats pour **différents types de matériaux solides** avec :

- l'étude sur des verres synthétiques,
- l'étude sur des roches,
- l'étude sur des aciers,
- l'étude sur un échantillon de chlorure de sodium,
- un bilan des études sur les différents types de matériaux.

Chapitre I. Etat de l'art

I.1. Contexte de l'étude

L'**analyse localisée** à l'échelle micrométrique (ou **microanalyse**) des éléments en traces, en particulier les métalliques, est un besoin majeur pour reconstituer, comprendre et modéliser de nombreux processus naturels, qu'ils relèvent d'une problématique environnementale [1] ou qu'ils soient liés à des processus géochimiques passés [2, 3]. De plus, la démarche qualité appliquée par les industriels nécessite le développement de techniques de routine en matière de microanalyse directe de matériaux solides [4, 5].

A l'heure actuelle, les appareils commercialisés d'analyse élémentaire localisée sont essentiellement la **microsonde électronique** (ou sonde de Castaing), la **Microscopie Electronique à Balayage** (MEB) associées aux systèmes de détection EDS et WDS (respectivement pour Spectroscopie à Dispersion d'Energie et pour Spectroscopie à Dispersion de Longueurs d'onde) et la **microsonde ionique** (SIMS pour Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires). Or, ces outils d'analyse sont difficilement utilisables pour des cartographies élémentaires en routine.

Par ailleurs, certains objets, tels que les inclusions fluides, les pastilles de combustible nucléaire MOX, sont difficiles ou impossibles à analyser à l'aide de la microsonde électronique ou la microsonde ionique, soit parce qu'ils sont instables sous vide, soit parce qu'il est difficile de leur appliquer les méthodes de préparation (inclusion, métallisation, polissage), soit parce que les concentrations sont inférieures aux limites de détection de ces outils d'analyse. La microanalyse par Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO) peut permettre de résoudre ces cas difficiles.

L'**Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO)**, technique « tout optique », présente de nombreux avantages tels que la possibilité de réaliser des analyses chimiques élémentaires in situ, à distance, sur tout type de matériau (solide, liquide, gaz, aérosol), sans préparation préalable de l'échantillon, à pression atmosphérique dans l'air [6, 7].

Parallèlement aux études effectuées sur les processus fondamentaux de l'interaction laser-matière [4, 5, 8, 9, 10, 11], les potentialités de l'AL/SEO ont été soulignées via l'obtention d'analyses élémentaires au CEA de Saclay dans les domaines nucléaire et environnemental à l'échelle de la microanalyse et de la macroanalyse.

Parmi les applications de la technique d'AL/SEO au CEA, on peut citer la réalisation d'analyses localisées sous la forme de cartographies élémentaires sur différents matériaux solides :

- sur des pastilles d'oxydes cérium-uranium (Ce-U) simulant le combustible nucléaire MOX [1, 5],
- sur des aciers [1, 4],
- sur des échantillons de sols et de cendres volcaniques [1].

La Figure 1 montre un exemple de cartographies avec la répartition du cérium Ce dans des pastilles d'oxydes mixtes Ce-U avant et après frittage [1].

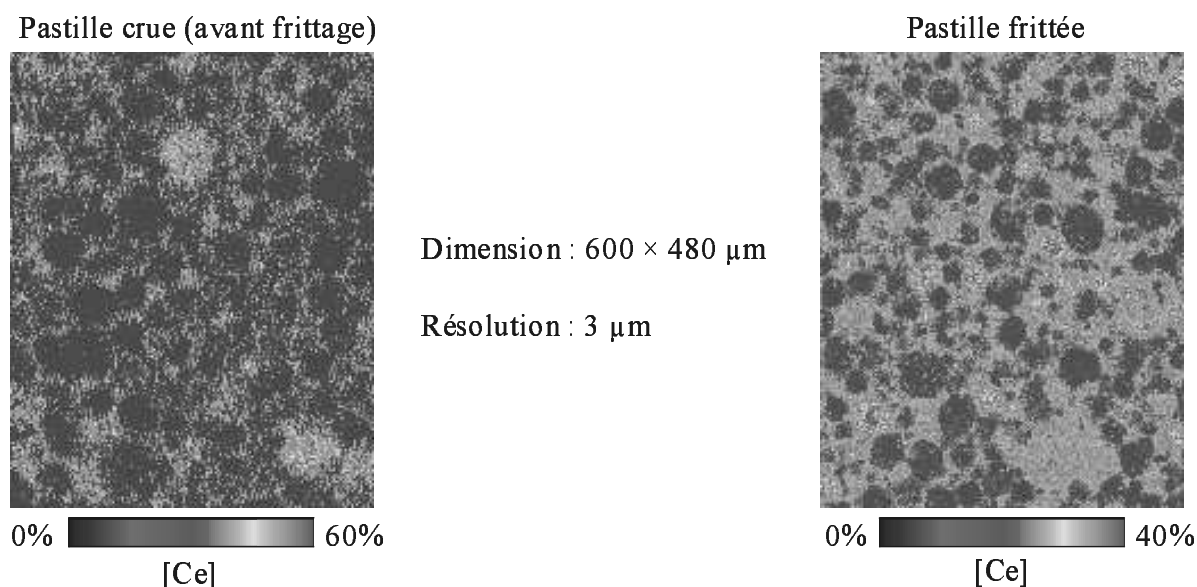


Figure 1 : Cartographies de pastilles d'oxydes mixtes Ce-U avant et après frittage [1].

Des analyses globales en AL/SEO ont également été effectuées en vue de :

- la quantification d'impuretés contenues dans des oxydes de plutonium et d'uranium [12],
- la caractérisation de solutions liquides issues du retraitement des déchets nucléaires [13, 14].

Par ailleurs, dans le cadre du projet MSL (Mars Science Laboratory) lancé sous l'égide de la NASA, l'AL/SEO est développée au CEA pour des applications spatiales, en collaboration avec des organismes de recherche français (CNES) et américains. Elles ont pour finalité la construction d'un rover utilisant l'AL/SEO capable de déterminer la composition de sols et de roches martiens [15, 16].

Le G2R-CREGU a introduit la technique d'AL/SEO afin de réaliser des analyses localisées sur des inclusions fluides contenues dans des minéraux. La Figure 2 donne un exemple de courbe d'étalonnage obtenue en AL/SEO pour le rapport Na/K sur des échantillons standards et des inclusions fluides naturelles [17, 18]. Boiron et al. [2] et Fabre [3] ont analysé par AL/SEO les contenus ioniques d'inclusions fluides et notamment les concentrations en Li. Ils ont ainsi obtenu des données nécessaires à la reconstitution chimique de paléofluides.

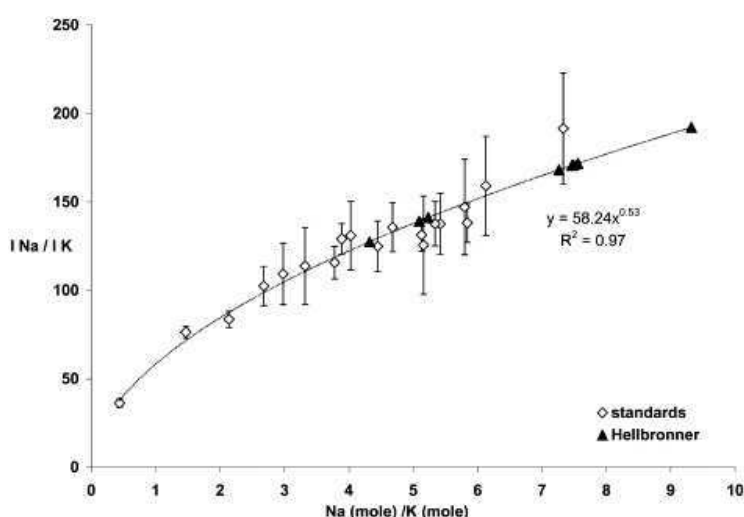


Figure 2 : Courbe d'étalonnage obtenue en AL/SEO pour le rapport Na/K sur des échantillons standards et des inclusions fluides naturelles [18].

Les recherches menées au CEA et au G2R-CREGU ont révélé des besoins en vue de l'amélioration des performances analytiques de l'AL/SEO, notamment en terme de diminution des limites de détection. En effet, des éléments d'intérêt nucléaire et/ou environnemental, tels que l'uranium, les halogènes, le soufre, sont relativement difficiles à détecter en AL/SEO avec une forte sensibilité.

I.2. L'AL/SEO

I.2.1. Principe général

Le principe général de l'AL/SEO peut se décomposer en trois étapes [3] :

- Ablation laser : vaporisation d'une fraction de matière à analyser et transformation de celle-ci à l'état de plasma,
- Emission optique du plasma : désexcitation des atomes et des ions excités présents dans le plasma par émission spontanée de radiations,
- Analyse spectroscopique du signal d'émission du plasma.

I.2.1.1. Processus d'ablation et formation du plasma

La description des interactions laser-matière-plasma a fait l'objet de travaux approfondis au CEA (c.f. Thèses de Autin [8], André [9], Geertsen [4], Detalle [5], Nouvellon [10], Sallé [11]).

Dans ce paragraphe, l'objectif recherché est de dégager les processus physiques nécessaires à une bonne compréhension des phénomènes impliqués dans l'approche de la double impulsion laser.

L'ablation laser consiste en la **focalisation d'un faisceau laser de courte impulsion** (pour ce travail, impulsion nanoseconde) à la surface d'un échantillon à analyser. Les photons du rayonnement laser qui arrivent sur la surface chauffent la matière de manière violente [4]. Il en résulte une élévation très localisée de la température du matériau. L'énergie absorbée provoque un échauffement brutal de la matière qui n'évacue pas toute la chaleur par conduction. Pour des irradiances suffisamment élevées ($0,1 \text{ GW.cm}^{-2}$), le réchauffement de l'échantillon aboutit à la fusion puis à la vaporisation du matériau. La vaporisation entraîne l'éjection de matière de la surface qui conduit à la formation d'un cratère.

La dissipation de la chaleur dans le matériau et la vaporisation sont des processus rapides qui ont lieu pendant la durée de l'impulsion laser [8, 10]. La vapeur créée, composée principalement d'atomes neutres, interagit avec le faisceau laser.

Cette **interaction laser-vapeur** se caractérise par un accroissement du nombre des électrons dans la vapeur selon deux phénomènes physiques [11] : l'**ionisation multiphotonique** et l'**ionisation par collisions** (ou **effet Bremsstrahlung Inverse** noté B.I.). L'ionisation multiphotonique implique l'absorption simultanée par un atome d'un nombre suffisant de photons pour l'ioniser. Comme le coefficient d'absorption relatif à l'ionisation multiphotonique est inversement proportionnel à λ^m (où m est le nombre de photons absorbés), ce processus est plus efficace avec un rayonnement laser de courte longueur d'onde (dans l'UV). Par contre, l'ionisation par effet Bremsstrahlung Inverse correspond à l'absorption de photons par les électrons au cours de collisions avec les atomes de la vapeur. Lorsque les électrons ont gagné suffisamment d'énergie, ils peuvent ioniser les atomes par collisions. Les coefficients d'absorption électron-atome et électron-ion par effet Bremsstrahlung Inverse étant respectivement proportionnels à λ^2 et λ^3 , les photons de longueur d'onde élevée (dans l'IR) sont plus efficacement absorbés par le plasma.

Les deux processus précédemment décrits provoquent l'**ionisation de la vapeur** qui atteint l'état de **plasma**.

I.2.1.2. Spectrométrie d'émission optique

Le plasma contient des **atomes neutres** et des **ions** dont une proportion est à l'**état excité**. A la fin de l'impulsion laser, sans apport d'énergie, le plasma n'est plus entretenu. Les ions et les atomes présents dans le plasma à l'état excité se désexcitent par des **processus radiatifs**, c'est-à-dire par **émission de photons à des longueurs d'onde caractéristiques et connues expérimentalement**. Le plasma en expansion voit son degré d'ionisation diminuer progressivement par recombinaison entre les ions et les électrons. Après plusieurs μs , il ne reste plus qu'une vapeur d'atomes [9]. L'émission lumineuse du plasma présente donc un caractère transitoire, ce qui conduira à la notion de résolution temporelle (c.f. section I.2.3).

Les atomes qui forment le plasma peuvent être présents sous différents états d'ionisation. Pour nos applications en AL/SEO à pression atmosphérique dans l'air, seules les raies générées par les espèces neutres et une fois ionisées sont détectées. Selon la notation internationale, « **élément I** » et « **élément II** » correspondent respectivement au même élément atomique, respectivement sous la **forme neutre** et **ionisée une fois**.

La spectrométrie d'émission optique repose sur l'**analyse spectrale des raies d'émission neutres et ioniques** dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément. Les longueurs d'onde des raies d'émission sont caractéristiques de l'élément. La Figure 3 donne un exemple d'analyse qualitative en AL/SEO réalisée sur une roche (trachyandésite). Sur la fenêtre spectrale représentée, entre 382 nm et 395 nm, on peut identifier des raies d'émission du magnésium (Mg I), du fer (Fe I), du silicium (Si I), du titane (Ti II), du calcium (Ca II) et d'aluminium (Al I). La mesure de l'intensité d'émission permet d'obtenir des informations quantitatives sur la composition de l'échantillon.

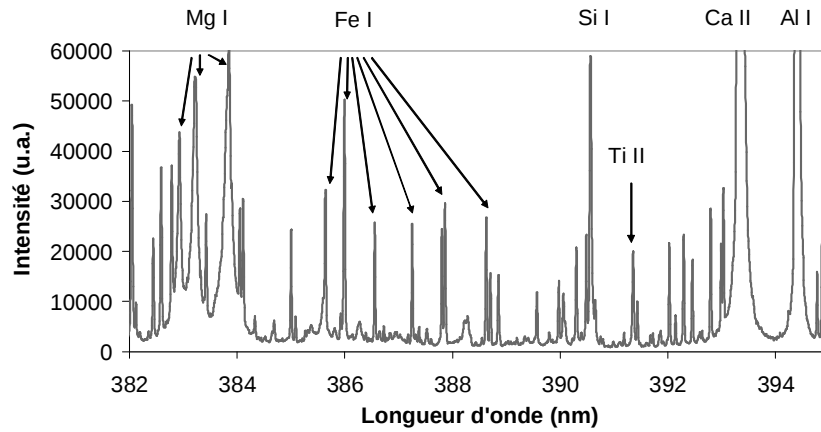


Figure 3 : Exemple de spectre obtenu en AL/SEO sur une roche (trachyandésite).

Dans un plasma homogène et optiquement fin, on peut supposer une distribution des populations des niveaux excités selon la loi de Boltzmann. Lors d'une transition d'un état supérieur i vers un état inférieur j , l'intensité I_{ij} d'une raie émise par un élément (en $W \cdot str^{-1}$) est donnée par l'équation suivante :

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{Ng_i A_{ij}}{Z(T_{exc})} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \quad (\text{Equation 1})$$

où h est la constante de Planck ; c est la vitesse de la lumière ; λ_{ij} est la longueur d'onde de la transition ; N est le nombre d'atomes émetteurs de l'élément considéré ; g_i est le poids statistique du niveau d'énergie de départ i de la raie d'émission ; A_{ij} est la probabilité de transition pour la raie considérée ; $Z(T_{exc})$ est la fonction de partition (qui dépend de la température d'excitation du plasma) ; E_i est l'énergie du niveau excité à partir duquel la transition a lieu ; T_{exc} est la température d'excitation du plasma.

L'Equation 1 relie l'intensité d'émission I et le nombre d'atomes N contenus dans le plasma.

Lorsque le plasma est représentatif de la composition de l'échantillon, il est possible de réaliser des analyses quantitatives élémentaires en traçant des droites d'étalonnage. La Figure 4 montre une droite d'étalonnage obtenue pour du cuivre contenu dans des alliages d'aluminium. Elle représente l'intensité nette d'une raie d'émission de Cu I à 327,39 nm (notée Cu I (327,39 nm)) en fonction de la concentration en cuivre.

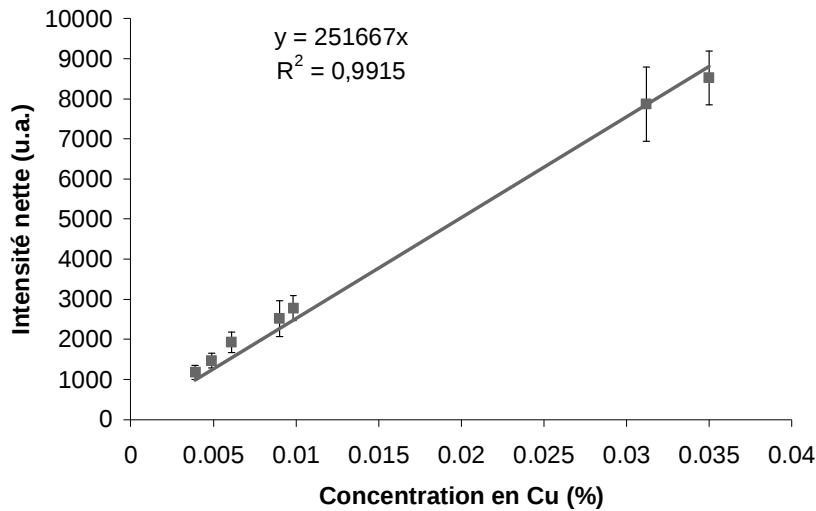


Figure 4 : Droite d'étalonnage obtenue en AL/SEO pour la raie de Cu I (327,39 nm) avec des expériences de simple impulsion d'énergie d'ablation de 55 mJ sur des alliages d'aluminium.

Les intensités d'émission peuvent aussi être utilisées pour déterminer les paramètres physiques du plasma, tels que la température et la densité électronique.

I.2.2. Paramètres physiques

I.2.2.1. Température et densité électronique du plasma

Dans cette section, le but est d'introduire les **paramètres physiques du plasma** nécessaires à l'interprétation des résultats. Dans la littérature, la caractérisation physique d'un plasma produit par laser repose principalement sur la détermination de deux paramètres : **la température du plasma T et la densité électronique N_e** .

Dans le plasma, certaines particules s'excitent et se dés excitent, certaines s'ionisent ou capturent un électron. Lorsque chaque processus est compensé par le processus inverse, l'équilibre thermodynamique est atteint.

Le plasma est alors décrit par quatre lois de distribution :

- loi de Maxwell pour la distribution de vitesse,
- loi de Boltzmann pour la distribution des populations des niveaux excités,
- loi de Saha pour la distribution des espèces en fonction du degré d'ionisation,
- loi de Planck pour la distribution spectrale de rayonnement.

Pour chaque loi, une température peut être définie : température électronique, température d'excitation, température ionique, température de rayonnement. Lorsque le plasma est à l'équilibre thermodynamique complet, toutes ces températures sont égales et une seule température décrit le plasma. Pour des systèmes réels, l'équilibre thermodynamique complet n'est généralement pas atteint : l'**Equilibre Thermodynamique Local (ETL)** peut alors être défini.

I.2.2.1.1. Méthode de Boltzmann

En supposant que le plasma est à l'équilibre thermodynamique local (ETL), la température d'excitation peut être calculée à partir du tracé de la **droite dite de Boltzmann**. La méthode de Boltzmann, basée sur l'Equation 1, utilise la relation suivante :

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \lambda_{ij}}{g_i A_{ij}} \right) \propto - \frac{E_i}{k T_{\text{exc}}} \quad (\text{Equation 2})$$

La méthode de Boltzmann consiste à représenter $\ln (I_{ij} \lambda_{ij} / g_i A_{ij})$ en fonction de E_i , sur une grande gamme de variation de E_i pour différentes raies d'une même espèce atomique (neutre ou ionique). La linéarité de la courbe permet de vérifier l'équilibre thermodynamique local. La pente de la droite obtenue est égale à $-1/kT_{\text{exc}}$ où T_{exc} est la température d'excitation du plasma.

Dans la littérature, des raies de fer sont principalement utilisées afin de tracer la droite de Boltzmann [19] mais des raies d'autres éléments (comme le nickel, le manganèse) peuvent permettre de calculer la température d'excitation du plasma [10, 20].

1.2.2.1.2. Méthode de Saha

La distribution des différentes espèces (neutres et ioniques) dans le plasma peut être décrite par la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre, connue sous le nom d'**Equation de Saha**, selon :

$$N_e \frac{N_{II}}{N_I} = \frac{2(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} \frac{Z_I(T_{ion})}{Z_{II}(T_{ion})} T_{ion}^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{IP}}{kT_{ion}}\right) \quad (\text{Equation 3})$$

où l'indice I correspond à un élément sous la forme neutre ; l'indice II correspond au même élément sous la forme ionisée une fois ; N_e est la densité électronique ; N est la densité de l'espèce considérée dans le plasma ; m_e est la masse d'un électron ; k est la constante de Boltzmann ; h est la constante de Planck ; Z est la fonction de partition (qui dépend de la température ionique du plasma); E_{IP} est le potentiel d'ionisation de l'élément considéré ; T_{ion} est la température ionique du plasma.

En introduisant l'Equation 1 dans l'Equation de Saha, l'Equation 4 liant la densité électronique aux intensités d'émission est obtenue :

$$N_e = \frac{2(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} \frac{g_{II} A_{II} \lambda_I}{g_I A_I \lambda_{II}} \frac{I_I}{I_{II}} T_{ion}^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{IP} + E_I + E_{II}}{kT_{ion}}\right) \quad (\text{Equation 4})$$

Dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, la température ionique est considérée comme égale à la température d'excitation. Connaissant la température d'excitation du plasma (par exemple à partir du tracé de la droite de Boltzmann) et les intensités des raies d'émission pour deux espèces d'un même élément (neutre et ionique), il est possible de déduire la valeur de la densité électronique à partir de l'Equation 4.

La méthode de Saha nécessite le choix d'un couple de raies d'espèces I et II d'un même élément. Néanmoins, suivant le couple de raies d'espèces I et II utilisé, la valeur de la densité électronique N_e peut varier de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, à partir de la méthode de Saha, il peut s'avérer difficile d'obtenir une valeur cohérente de la densité électronique N_e [20].

I.2.2.2. Méthode de Saha-Boltzmann

La méthode dite de Saha-Boltzmann permet de déterminer à la fois la température et la densité électronique du plasma en supposant que l'équilibre thermodynamique local est atteint. Une seule température notée T est alors utilisée. La méthode de Saha-Boltzmann introduit la notion d'un **système global {neutres+ions}** qui associe les espèces neutres et ioniques d'un même élément. On émet alors l'hypothèse que l'échelle des niveaux d'énergie commence à l'état fondamental des espèces neutres de l'élément. Dans un tel système, l'énergie d'excitation des espèces ioniques est alors la somme de l'énergie du niveau excité et du potentiel d'ionisation de l'élément. On définit aussi les notions de densité globale d'espèces d'un même élément ainsi qu'une fonction de partition globale [21, 22].

La méthode de Saha-Boltzmann s'appuie sur les Equations 5A and 5B relatives respectivement aux raies d'émission neutres et ioniques d'un même élément [21, 22]. L'Equation 5A correspond à l'expression de l'équation de Boltzmann pour les raies d'émission neutres (Equation 1). L'Equation 5B définit une relation similaire à l'équation de Boltzmann pour les raies d'émission ioniques. Un terme dérivé de l'équation de Saha (dépendant de la température et de la densité électronique du plasma) est introduit pour corriger le terme $\ln(I\lambda/gA)$ et le potentiel d'ionisation est ajouté à l'énergie du niveau excité.

$$\ln \frac{I_I \lambda_I}{g_I A_I} = -\frac{1}{kT} \times E_k^I + \ln \left(hc \frac{N_o}{Z_o(T)} \right) \quad (\text{Equation 5A})$$

$$\ln \frac{I_{II} \lambda_{II}}{g_{II} A_{II}} - \ln \left(\frac{2 (2 \pi m k)^{3/2}}{h^3} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right) = -\frac{1}{kT} \times (E_k^{II} + E_{IP}) + \ln \left(hc \frac{N_o}{Z_o(T)} \right) \quad (\text{Equation 5B})$$

où les indices I et II correspondent respectivement aux raies d'émission neutres et ioniques ; I est l'intensité d'une raie d'émission ; λ est la longueur d'onde de la raie d'émission ; g est le poids statistique ; A est la probabilité de transition ; E_k est le niveau d'énergie de départ de la raie d'émission ; k est la constante de Boltzmann ; T est la température du plasma ; h est la constante de Planck ; c est la vitesse de la lumière ; N_o est la densité d'espèces globale de l'élément étudié ; $Z_o(T)$ est la fonction de partition globale ; m est la masse de l'électron ; N_e est la densité électronique et E_{IP} est le potentiel d'ionisation de l'élément considéré.

A partir des Equations 5A et 5B, on peut écrire une seule **Equation dite de Saha-Boltzmann** sous la forme :

$$\ln \left(\frac{I\lambda}{gA} \right)^* = - \frac{1}{kT} \times E_k^* + \ln \left(\frac{hc}{Z_o(T)} \frac{N_o}{N_e} \right) \quad (\text{Equation 5C})$$

où $\ln \left(\frac{I\lambda}{gA} \right)^* = \ln \left(\frac{I\lambda}{gA} \right)$ et $E_k^* = E_k^I$ pour les raies d'émission neutres ;

$\ln \left(\frac{I\lambda}{gA} \right)^* = \ln \frac{I\lambda}{gA} - \ln \left(\frac{2 (2\pi m k)^{3/2}}{h^3} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right)$ et $E_k^* = E_k^{II} + E_{IP}$ pour les raies d'émission ioniques.

Une procédure itérative basée sur l'Equation 5C et sur le tracé de la droite de Saha-Boltzmann permet de déterminer la température du plasma T et la densité électronique N_e [22]. Dans le manuscrit, des raies de fer, dont les données spectroscopiques sont données dans le Tableau suivant [19, 23], sont utilisées pour calculer les températures et les densités électroniques de plasmas produits à partir d'alliages d'aluminium :

Tableau 1 : Données spectroscopiques des raies d'émission de fer utilisées pour tracer la droite de Saha-Boltzmann [19, 23].

Fe	Longueur d'onde λ (nm)	Poids statistique g	Probabilité de transition A	Niveau d'énergie de départ E_k^* (eV)
Fe I	361,87	7	0,73	4,43
Fe I	363,14	9	0,52	4,39
Fe I	370,55	7	0,03	3,41
Fe I	372,25	5	0,05	3,43
Fe I	373,49	11	0,90	4,20
Fe I	373,71	9	0,14	3,38
Fe I	374,55	7	0,12	3,41
Fe I	375,82	7	0,63	4,27
Fe I	376,37	5	0,54	4,30
Fe I	376,56	15	0,99	6,56
Fe I	376,71	3	0,09	3,43
Fe I	385,99	9	0,10	3,22
Fe I	404,58	9	0,75	4,57
Fe I	426,05	11	0,37	5,32
Fe I	430,79	9	0,35	4,45
Fe I	432,57	7	0,51	4,49
Fe II	259,84	6	1,30	12,77
Fe II	259,94	10	2,22	12,72

Pour la raie de Fe II (259,94 nm), le niveau d'excitation de la raie est de 4,82 eV et le potentiel d'ionisation du Fe est de 7,90 eV, ce qui donne un niveau d'énergie de départ noté E_k^* de 12,72 eV dans le **Tableau 1**.

La Figure 5 montre un exemple d'une droite de Saha-Boltzmann tracée à partir des raies de Fe listées dans le Tableau précédent. A partir de cette droite, la température du plasma T est calculée à 6900 K et la densité électronique N_e est déterminée à $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs trouvées pour T et N_e sont cohérentes avec les valeurs données dans la littérature [19]. Par conséquent, la méthode de Saha-Boltzmann s'avère appropriée pour calculer T et N_e .

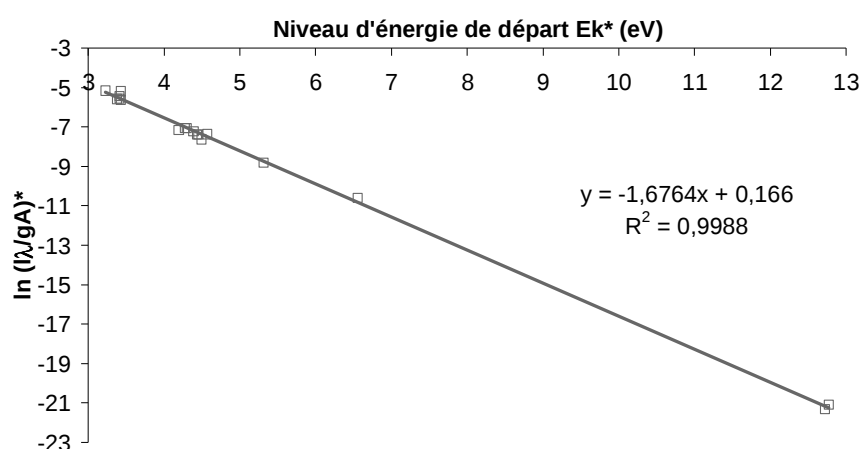


Figure 5 : Droite de Saha-Boltzmann tracée à partir des raies de Fe avec des expériences de simple impulsion d'énergie d'ablation de 110 mJ sur un alliage d'aluminium.

I.2.3. Résolution temporelle

La Figure 6 donne les profils temporels du fond continu et d'une raie d'émission de Fe I (372,00 nm) enregistrés à partir d'un tube photomultiplicateur utilisé comme détecteur sur un spectromètre à géométrie Czerny-Turner. Le profil temporel représente l'intensité mesurée à la sortie du tube photomultiplicateur en fonction du temps (à une longueur d'onde donnée).

Comme l'illustre la Figure 6, l'**émission lumineuse du plasma** présente un **caractère transitoire**. Dans la phase initiale de l'expansion du plasma, l'intensité d'émission est composée d'un fort **fond continu** dû à la recombinaison et à l'attachement radiatifs des électrons et à l'effet Bremsstrahlung électron-ion. Lorsque le plasma se refroidit, le fond continu diminue et l'**émission de la raie** peut alors être observée [24].

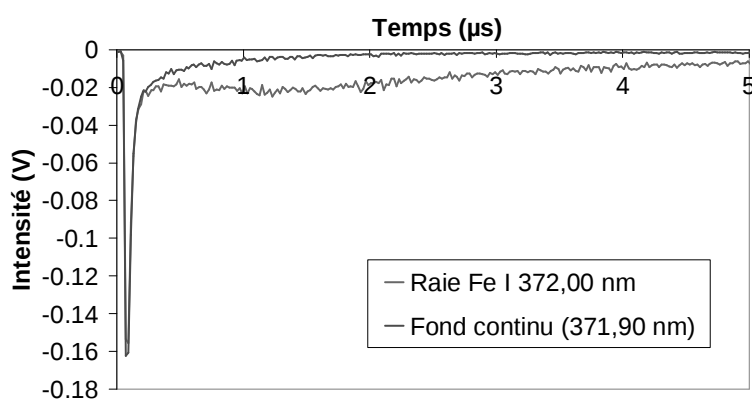


Figure 6 : Profils temporels du fond continu et d'une raie d'émission Fe I (372,00 nm) enregistrés à partir d'un tube photomultiplicateur.

Afin d'améliorer le rapport (signal-fond)/fond des spectres, l'émission optique du plasma n'est pas enregistrée en totalité. Un retard par rapport au tir laser est imposé électroniquement avec les détecteurs pulsés : le délai de déclenchement de la caméra noté t_d correspond au temps initial à partir duquel le détecteur est déclenché. Un autre paramètre de réglage est la largeur de la porte de mesure notée t_w , durée pendant laquelle le signal est enregistré sur le détecteur. Ces deux paramètres constituent la **résolution temporelle** des analyses AL/SEO en simple impulsion (c.f. Figure 7).

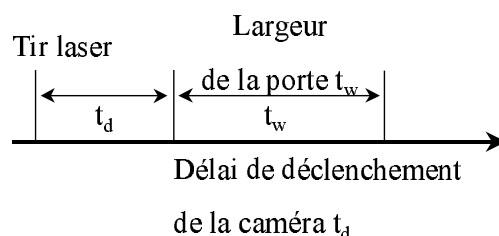


Figure 7 : Schéma de la résolution temporelle d'une analyse AL/SEO en simple impulsion.

I.2.4. Performances analytiques

I.2.4.1. Domaines d'applications

Etant données les caractéristiques de l'AL/SEO, un vaste champ d'applications est ouvert à cette technique au travers d'analyses élémentaires directes sur différents types de matériaux (solide, liquide, gaz et aérosol), in situ, à pression atmosphérique dans l'air [25, 26].

Dans la littérature, la technique d'AL/SEO a été majoritairement appliquée sur des échantillons solides pour des analyses globales en macro-ablation (produisant des cratères d'environ quelques centaines de μm de diamètre). De manière non exhaustive, on peut citer les travaux menés sur :

- des cibles métalliques tels que des échantillons d'aluminium [27, 28], d'acier [29-33], de laiton [10, 34],
- des polymères [35, 36],
- des verres [37-43],
- des produits pharmaceutiques [44],
- des matériaux archéologiques [45, 46],
- des matrices environnementales et géologiques telles que des inclusions fluides [2, 17, 18, 47, 48], des roches [15, 49], des sols [16, 50-54], du sable [55], des sédiments [56, 57].

Les **performances analytiques en AL/SEO** peuvent être caractérisées à partir :

- des **limites de détection** liées à la sensibilité pour les **éléments en traces** [26],
- de l'**effet d'auto-absorption** lié à la sensibilité pour les éléments présents en **fortes concentrations** [56],
- des **effets de matrice** liés à la sensibilité pour les éléments présents en mêmes concentrations dans des matrices différentes [16].

Ces notions vont être plus particulièrement développées dans les paragraphes suivants.

I.2.4.2. Limite de détection

Pour un même élément, les limites de détection exposées dans la littérature sont relativement différentes. Elles dépendent notamment des paramètres du laser (énergie, forme spatio-temporelle de l'impulsion), des conditions de focalisation et de collection de l'émission lumineuse), de l'atmosphère environnante d'analyse (gaz, pression), des paramètres de résolution temporelle, du détecteur, de la nature de la cible irradiée [58].

Dans la littérature, les limites de détection sont calculées selon la norme ISO 11843-2 à partir du rapport $3\sigma/(\text{pente de la droite d'étalonnage})$ où σ est l'écart-type mesuré sur le bruit de fond [59].

Le **Tableau 2** résume les meilleures performances analytiques obtenues en AL/SEO sur différents types de matrices [26].

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats analytiques obtenus en AL/SEO [26].

Applications	Difficultés d'analyses	Performances analytiques	Réalisations
Analyses de solides	Effets de matrice importants	Ldd : $\mu\text{g/g}$ RSD : 5-10 %	Analyses multiélémentaires in situ de tous types d'échantillons solides au contact ou à distance de la cible
Analyses de liquides et de suspensions	Excitation faible du plasma : fraction significative de l'énergie laser convertie en énergie mécanique	Ldd : mg/l	Analyses multiélémentaires de solutions aqueuses, de mélanges industriels et de fluides biologiques
Analyses de gaz	Seuil d'amorçage du plasma élevé	Ldd : $\mu\text{g/m}^3$	Analyses multiélémentaires contenant F et Cl
Analyses d'aérosols	Efficacité d'échantillonnage faible avec des lasers de faible cadence	Ldd : $\mu\text{g/m}^3$	Analyses multiélémentaires de particules de taille micro- et sub-micro et d'aérosols biologiques

A partir du **Tableau 2**, on peut constater que les **meilleures limites de détection** sont de l'ordre du $\mu\text{g/g}$ en AL/SEO quelle que soit la matrice analysée (solide, liquide, gaz, aérosol).

Cependant, la sensibilité analytique, en terme de limite de détection, dépend également de la matrice et de l'élément considérés. Certains éléments sont plus difficiles que d'autres à détecter en AL/SEO. En effet, d'après l'Equation 1, l'intensité d'une raie d'émission est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans le plasma, mais aussi aux grandeurs spectroscopiques de la transition, telles que la probabilité de transition A , le poids statistique g et l'énergie du niveau excité E_k .

Pour préciser ce point, les limites de détection publiées dans la littérature sont listées pour différentes matrices (cibles métalliques, sols, liquides) dans les tableaux périodiques suivants (voir **Tableau 3**, **Tableau 4** et **Tableau 5**). Les limites de détection reportées n'ont pas été obtenues dans les mêmes conditions opératoires. Les tableaux sont donc donnés à titre indicatif principalement à partir des travaux de Rusak et al. [25] qui ont réalisé un état de l'art sur les performances analytiques de l'AL/SEO.

Le **Tableau 3**, qui correspond aux éléments étudiés en AL/SEO dans des cibles métalliques, résume les meilleures limites de détection obtenues [25, 60].

Tableau 3 : Eléments déterminés par AL/SEO dans des échantillons métalliques et leurs limites de détection [25,60].*

H																	He
Li	Be											B	C*	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al*	Si	P	S*	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co*	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As*	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb*	Mo*	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn*	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W*	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl*	Pb	Bi	Po	At	Rn

	Non déterminés
	0,1-1 µg/g
	1-10 µg/g
	> 10 µg/g

Pour des échantillons métalliques, les limites de détection peuvent atteindre quelques centaines de ng/g pour les éléments les plus sensibles tels que le magnésium. Les éléments modérément sensibles en AL/SEO, comme les éléments métalliques (le fer et le manganèse), peuvent être détectés dans des métaux jusqu'à des concentrations de l'ordre de quelques µg/g. Par contre, la sensibilité analytique en AL/SEO est relativement limitée pour des éléments, tels que le zinc, le soufre. Pour ces éléments, les limites de détection sont supérieures à la dizaine de µg/g en raison notamment des hauts niveaux d'excitation de toutes leurs raies d'émission [61].

Le **Tableau 4** donne les limites de détection atteintes pour des échantillons de sols [25, 53]. Les alcalins et les alcalino-terreux constituent des éléments relativement sensibles pour l'analyse de sols en AL/SEO. Les éléments métalliques sont plus difficilement détectables dans de telles matrices.

Tableau 4 : Eléments déterminés par AL/SEO dans des échantillons de sols et leurs limites de détection [25, 53].*

H																	He
Li	Be*											B*	C	N	O	F	Ne
Na	Mg*											Al*	Si	P*	S	Cl	Ar
K*	Ca*	Sc	Ti*	V*	Cr	Mn*	Fe*	Co*	Ni	Cu	Zn*	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb*	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

	Non déterminés
	1-10 µg/g
	> 10 µg/g

Peu de travaux en AL/SEO ont concerné l'étude d'éléments dits exotiques, comme les halogènes (fluor, chlore, brome) ou le soufre, dans des solides. Les halogènes ont été analysés par AL/SEO en vue de l'identification de polymères [35, 36]. Dans des polymères, la limite de détection est de l'ordre de 10000 µg/g pour le brome [35]. Le soufre a été détecté dans des aciers pour des teneurs supérieures à 20 µg/g [32]. Les halogènes ont été étudiés par Dudragne [62] dans des gaz. Ces éléments dits exotiques sont particulièrement difficiles à détecter en AL/SEO en raison des très hauts niveaux d'excitation de leurs raies d'émission mais aussi en raison de leurs longueurs d'onde d'émission (inférieures à 200 nm et supérieures à 700 nm) [63].

Le **Tableau 5** reprend les performances analytiques obtenues par Fichet et al. [13, 14] sur des solutions aqueuses. Les limites de détection peuvent atteindre quelques centaines de µg/l pour des éléments sensibles tels que les alcalino-terreux (magnésium, barium, strontium). Elles sont de l'ordre de quelques mg/l pour des éléments modérément sensibles tels que les éléments métalliques (fer, manganèse). La sensibilité en AL/SEO pour des lanthanides et les actinides est aussi relativement mauvaise en raison de la multitude des raies d'émission de ces éléments [63].

Tableau 5 : Eléments déterminés par AL/SEO dans des échantillons liquides et leurs limites de détection [13, 14].*

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na*	Mg											Al*	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr*	Mn*	Fe*	Co	Ni*	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr*	Y*	Zr*	Nb	Mo*	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag*	Cd*	In	Sn*	Sb	Te	I	Xe
Cs*	Ba*	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
		La	Ce*	Pr*	Nd*	Pm	Sm	Eu	Gd*	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

	Non déterminés
	0,1-1 mg/l
	1-10 mg/l
	> 10 mg/l

➤ Avec des limites de détection supérieures à la dizaine de µg/g, les **éléments en traces d'intérêt nucléaire et/ou environnemental**, tels que les halogènes, sont difficilement à détecter avec une grande sensibilité en AL/SEO. Des besoins se font donc ressentir en vue de **l'amélioration de la sensibilité analytique de l'AL/SEO** pour élargir les domaines d'applications de l'AL/SEO aux problématiques nucléaires et/ou environnementales.

I.2.4.3. Auto-absorption

Outre les problèmes de sensibilité concernant la détection des éléments en traces d'intérêt nucléaire et/ou environnemental, les performances analytiques de l'AL/SEO peuvent être limitées par l'effet d'**auto-absorption** observé pour des **teneurs élevées en éléments**. L'auto-absorption correspond à la réabsorption des photons émis lors de la désexcitation des atomes qui peuvent se désexciter à nouveau [8]. Ce phénomène est d'autant plus important que la concentration en espèces analysées dans le plasma est forte. Pour les liquides, l'effet d'auto-absorption peut être réduit par des dilutions, ce qui n'est pas possible avec les solides. L'auto-absorption s'avère donc particulièrement contraignante pour l'analyse directe de certains majeurs et de certains mineurs contenus dans des matrices solides.

L'auto-absorption contribue à la saturation de l'intensité des raies d'émission pour de fortes concentrations en éléments. Ce phénomène est principalement observé pour les raies dont le niveau d'énergie d'arrivée est proche du niveau fondamental de l'espèce et dont le terme (gA) est élevé. Par exemple, la raie de Cu I (327,39 nm - niveau d'énergie de départ de 3,8 eV - niveau d'énergie d'arrivée de 0 eV [61]) est relativement sensible à l'effet d'auto-absorption. La Figure 8 donne un exemple d'auto-absorption observé pour cette raie avec des alliages d'aluminium. La raie de Cu I (327,39 nm) voit son intensité d'émission saturer pour des concentrations en cuivre supérieures à 0,5 %.

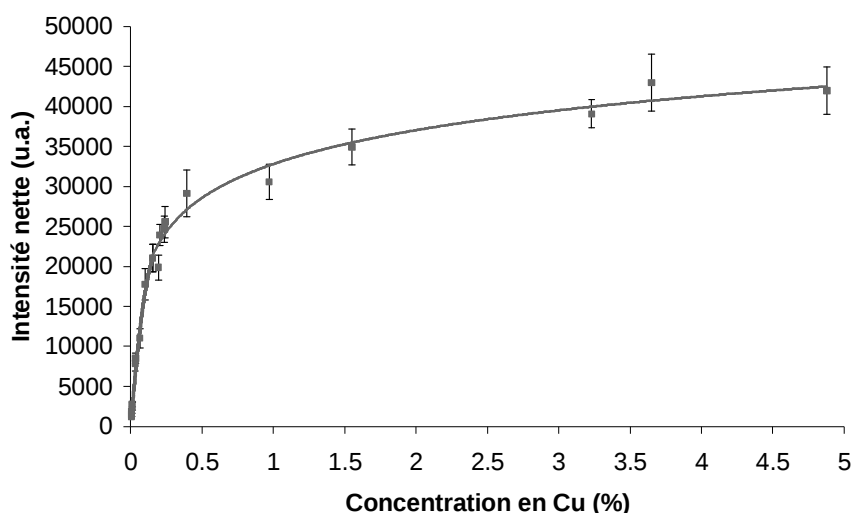


Figure 8 : Courbe d'étalonnage obtenue pour la raie de Cu I (327,39 nm) avec des expériences de simple impulsion d'énergie d'ablation de 55 mJ sur des cibles d'aluminium.

➤ Les performances analytiques de l'AL/SEO peuvent être limitées par l'effet d'auto-absorption qui induit un infléchissement de la pente des droites d'étalonnage pour de fortes concentrations en éléments.

I.2.4.4. Effets de matrice

Pour des analyses sur solides, l'AL/SEO peut aussi être confrontée à des problèmes d'effets de matrice. André [9] a distingué quatre processus intervenant au cours de la formation du plasma : l'interaction laser-matière, l'ablation du solide, la vaporisation et l'excitation. Pour une même concentration en éléments, les variations des rendements de chaque processus peuvent conduire à des variations des signaux d'émission en fonction de la cible irradiée, d'où les effets de matrice.

Les effets de matrice induisent des contraintes sur les droites d'étalonnage en AL/SEO : les signaux d'émission obtenus en AL/SEO dépendent de la nature de l'échantillon. En LA-ICP-MS, des équipes ont particulièrement étudié les effets de matrice sur des échantillons géologiques [64-67] et ont notamment décrit l'importance des propriétés thermodynamiques et chimiques des éléments vis-à-vis des effets de matrice.

De même qu'en LA-ICP-MS, des travaux en AL/SEO ont montré que l'interaction laser-matière dépendait des propriétés physico-chimiques des matériaux analysés [68]. Panne et al. [37] ont précisé que les propriétés d'absorption, de réflexion, de conductivité thermique des matériaux pouvaient changer les caractéristiques du plasma et affecter le signal analytique. Des effets mécaniques liés à la taille des grains et à la densité des matériaux [15, 50] peuvent également intervenir dans les étapes conduisant à la formation du plasma et avoir une influence sur l'émission lumineuse du plasma. La spéciation (forme chimique des éléments) peut aussi modifier les intensités d'émission mesurées en AL/SEO [55, 69].

Par ailleurs, Nouvellon [10] et Sallé [11] ont souligné que l'efficacité d'ablation et que la forme des cratères dépendaient du type d'échantillons métalliques considérés. Semerok et al. [70] ont ainsi mis en évidence une corrélation avec la température de fusion des métaux. Plus la température de fusion de la matrice métallique augmente, plus la profondeur et le diamètre des cratères formés diminuent et plus l'efficacité d'ablation décroît.

De plus, pour des concentrations identiques en éléments, des différences d'intensités d'émission ont été déterminées en fonction de la nature des matériaux analysés en AL/SEO (métal, roche, sol, sable).

En accord avec Eppler et al. [51], Bulatov et al. [55] ont constaté que les intensités d'émission étaient plus importantes avec des échantillons de sable qu'avec des échantillons de sol. Ainsi, les pentes des droites d'étalonnage du plomb dépendent de la composition du sable [55]. Eppler et al. [51] ont trouvé que la pente de la droite d'étalonnage pour du barium contenu dans des échantillons de sable était 3 fois supérieure à celle obtenue pour des échantillons de sol. Les signaux d'émission plus élevés pour les échantillons de sable pourraient être attribués à la présence d'éléments plus facilement ionisables dans le sable [51]. Cependant, la variété des sables et des sols rend difficile la comparaison des intensités d'émission.

Wisbrun et al. [50] ont mesuré les signaux d'émission pour des métaux, des sols et du sable. Ils ont souligné que les temps de vie des plasmas étaient liés aux propriétés physico-chimiques de l'échantillon. Les temps de vie des plasmas créés à partir d'échantillons de sol et de sable étaient plus courts que ceux mesurés à partir de métaux. Ils ont émis l'hypothèse que la formation de plasmas à partir de métaux était facilitée en raison de l'arrachement plus facile des électrons dans les métaux, en comparaison aux échantillons de sol et de sable [50].

Sallé et al. [15] ont comparé les résultats obtenus pour des matrices métalliques (aluminium, acier, cuivre) et des roches (basaltes). Ils ont remarqué que le nombre total de photons émis et le volume du cratère dépendaient de la matrice. Ils ont établi un comportement différent des métaux et des roches vis-à-vis de l'interaction laser-matière et vis-à-vis des processus d'ablation et d'excitation. Dans les mêmes conditions expérimentales, le nombre d'atomes ablatés est plus élevé pour les roches que pour les métaux tandis que le nombre de photons émis est le même.

Chaléard et al. [71] ont démontré que les effets de matrice étaient principalement liés aux différences de quantités de matière ablatée et de températures de plasma en fonction du matériau ablaté. En représentant les intensités d'émission en fonction de la concentration, ils ont tracé différentes droites d'étalonnage en fonction de la matrice métallique analysée (aluminium, acier, laiton). En normalisant les intensités d'émission par l'onde acoustique (a priori proportionnelle à la quantité de matière ablatée) et par la température du plasma, Chaléard et al. [71] ont corrigé les effets de matrice : ils ont ainsi obtenu une seule droite d'étalonnage pour du cuivre contenu dans des échantillons d'aluminium, d'acier et de laiton.

➤ Les performances analytiques en AL/SEO peuvent être affectées par des **effets de matrice**. **Les signaux d'émission mesurés en AL/SEO dépendent du matériau analysé** en raison des différences de processus intervenant dans la création du plasma par ablation laser.

I.2.5. Voies d'amélioration des performances analytiques de l'AL/SEO

Comme il a été vu dans la section précédente, les performances analytiques en AL/SEO peuvent être limitées par :

- un manque de sensibilité vis-à-vis de la détection d'éléments en traces d'intérêt nucléaire et/ou environnemental,
- une baisse de sensibilité liée à l'auto-absorption des raies d'émission pour la détection d'éléments en fortes concentrations,
- des effets de matrice.

Dans la littérature, des voies d'amélioration des performances analytiques de l'AL/SEO ont été envisagées pour remédier à ces difficultés. En raison des thématiques abordées au CEA et au G2R-CREGU, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux **méthodes susceptibles d'améliorer la sensibilité analytique en AL/SEO en terme de diminution des limites de détection**.

I.2.5.1. La LIBS-LEAFS

La **combinaison de l'AL/SEO avec la spectrométrie de fluorescence atomique excitée par laser** (LEAFS) (dite « technique **LIBS-LEAFS** » en anglais) constitue une voie d'amélioration de la sensibilité analytique de l'AL/SEO. Le principe de la LEAFS est fondé sur l'excitation d'espèces par un rayonnement laser accordé en longueur d'onde sur une transition d'absorption suivie de la relaxation radiative des niveaux excités. Dans le cadre de la technique « LIBS-LEAFS », un premier faisceau laser induit l'ablation de la cible et la création d'un plasma. Puis, après un certain délai après l'impulsion d'ablation, un deuxième laser, accordé sur une transition appropriée, est déclenché et assure l'excitation de l'analyte sous forme atomique.

Des expériences en « LIBS-LEAFS » ont été réalisées sur des matrices métalliques. Sdorra et al. [72], Telle et al. [73] ont travaillé sur des échantillons d'acier contenant respectivement du silicium [72, 73], du bore [72] et du chrome [72, 73] et amélioré la sensibilité en réexcitant ces éléments présents dans le plasma par fluorescence. Gornushkin et al. [74] ont mis en place cette technique pour mesurer des concentrations de plomb dans des matrices métalliques (cuivre, laiton, acier, zinc). Au CEA, Autin [8] et Nouvellon [10] ont également étudié la technique « LIBS-LEAFS » pour réexciter sélectivement le cuivre. La technique « LIBS-LEAFS » a été plus particulièrement appliquée dans le domaine environnemental où une haute sensibilité est souvent requise pour l'analyse des éléments en traces. Ainsi, Gornushkin et al. [75] ont examiné les potentialités analytiques de la « LIBS-LEAFS » pour la détermination du cobalt dans différentes matrices (graphite, sol, acier). Hilbk-Kortenbruck et al. [76] ont utilisé la combinaison « LIBS-LEAFS » en vue de l'analyse de métaux lourds (cadmium, thallium) contenus dans des échantillons de sol.

La combinaison « LIBS-LEAFS » assure une diminution des limites de détection en AL/SEO : les gains en sensibilité s'échelonnent d'un facteur 3 [73] à 300 [72]. Néanmoins, dans la littérature, peu d'études en AL/SEO ont introduit l'étape supplémentaire de fluorescence [77]. En effet, la mise en œuvre de cette technique s'avère relativement difficile et nécessite l'introduction de lasers accordables. Par ailleurs, cette technique présente un caractère monoélémentaire.

➤ Nous n'avons pas retenu la **combinaison « LIBS-LEAFS »** comme voie d'amélioration de la sensibilité analytique de l'AL/SEO. L'avantage de l'AL/SEO en tant que technique d'analyse multiélémentaire n'est plus conservé, ce qui représente un inconvénient pour les applications nucléaire et/ou environnementale.

Afin de conserver le caractère multiélémentaire de l'AL/SEO, l'amélioration de la sensibilité analytique passe idéalement par la hausse des intensités d'émission de toutes les raies. D'après l'Equation 1, l'intensité d'émission d'une raie dépend de la densité d'espèces N présentes dans le plasma, de la température du plasma T et des grandeurs spectroscopiques de la raie (probabilité de transition A et poids statistique g). Or, les grandeurs spectroscopiques sont des paramètres physiques constants non modifiables.

Par contre, la quantité de matière ablatée, la température du plasma peuvent être modifiées en changeant les conditions expérimentales. Pour **augmenter les intensités d'émission en AL/SEO**, deux axes de recherche peuvent être privilégiés :

- **l'augmentation de la quantité de matière ablatée,**
- **l'augmentation de la température du plasma.**

Pour cela, différentes méthodes peuvent être considérées : la modification de l'environnement d'analyse, l'augmentation de l'énergie d'ablation et l'approche de la double impulsion laser.

I.2.5.2. La modification de l'environnement d'analyse

La **modification de l'environnement d'analyse** peut apporter des solutions pour accroître la sensibilité analytique de l'AL/SEO. L'environnement d'analyse peut être modifié en utilisant une **atmosphère sous pression réduite** et/ou en introduisant un **gaz environnant** autre que l'air (argon, hélium, azote).

Le changement de l'environnement d'analyse, par rapport à un environnement sous pression atmosphérique dans l'air, vise à créer une atmosphère favorisant l'étape d'ablation et à **augmenter la quantité de matière ablatée**.

Iida [78], Vadillo et al. [79], Knight et al. [53] ont démontré une meilleure efficacité d'ablation pour des métaux en diminuant la pression pour différents gaz environnants (air, argon, hélium). La baisse de la pression favoriserait une réduction de l'effet d'écrantage de la cible vis-à-vis du rayonnement laser et induirait ainsi une hausse de la quantité de matière ablatée [79].

Lee et al. [80] ont noté une hausse des intensités d'émission sous pression réduite dans l'air. Par ailleurs, ils ont observé une augmentation de la taille du plasma à partir du déplacement de la position du maximum d'émission. Autin et al. [24] ont déterminé les caractéristiques de macro-plasmas en fonction de la pression et de la nature du gaz environnant. De même que Lee et al. [80], ils ont montré une hausse des signaux d'émission avec des pressions d'environ 100 mbar pour des expériences réalisées dans l'air sur des métaux.

Iida [78] et Sdorra et al. [81] ont étudié l'influence de la pression et de la nature du gaz environnant pour l'analyse de cibles solides en micro-AL/SEO (produisant des cratères de diamètres inférieurs à 50 μm). Ils ont mis en évidence une meilleure efficacité d'ablation avec une atmosphère sous pression réduite avec argon. De même, Menut et al. [1], Fabre et al. [17] et Geertsen et al. [82] ont constaté une amélioration des performances analytiques avec un flux d'argon pour des études réalisées sur des cibles solides en micro-AL/SEO. En micro-AL/SEO, l'introduction de l'argon comme gaz environnant permet de produire un plasma de taille plus importante et d'isoler le plasma vis-à-vis de l'atmosphère environnante. Fichet et al. [14] ont prouvé que l'utilisation de l'azote comme gaz « d'écoulement » favorisait l'analyse des liquides avec un dispositif basé sur un jet d'écoulement.

Sallé et al. [15] ont comparé les spectres obtenus sur un échantillon de chlorure de sodium NaCl pour des études en AL/SEO à pression atmosphérique dans l'air et sous une atmosphère simulant l'atmosphère de la planète Mars (sous une pression de 7 torrs de CO_2) (c.f. Figure 9). Les auteurs ont trouvé une amélioration de la détection des raies de Cl I en utilisant une atmosphère d'analyse similaire à celle de Mars. Sous atmosphère martienne, les intensités des raies d'émission de Cl I augmentent d'environ un facteur 30. En outre, de même que dans les travaux de Man et al. [83], les raies d'émission de Cl I sont alors moins élargies sous pression réduite.

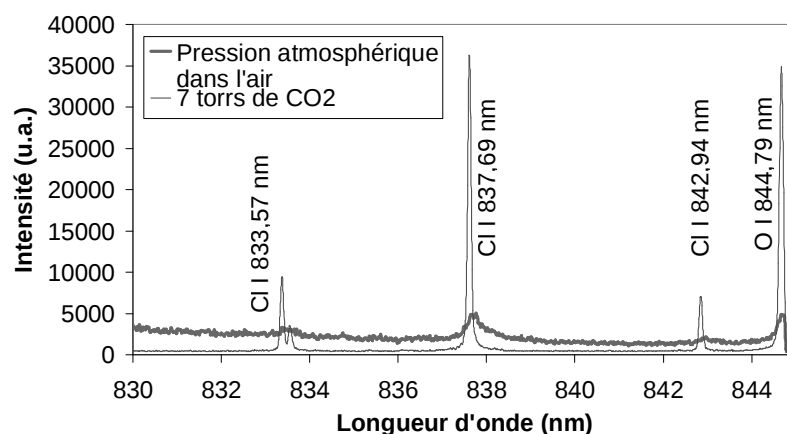


Figure 9 : Spectres obtenus par Sallé et al. [15] sur NaCl sous pression atmosphérique dans l'air et sous atmosphère martienne (7 torrs de CO₂).

Sallé et al. [16] ont également évalué l'influence de la pression pour des analyses globales menées dans l'air sur des échantillons de sols et d'argiles. Ils ont mis en évidence un effet d'auto-absorption moins prononcé et une forte diminution des effets de matrice avec une baisse de la pression. Arp et al. [49] ont observé les changements sur des spectres de basaltes obtenus sous différentes pressions de N₂. En accord avec Sallé et al. [16], la diminution de la pression se traduit par une baisse de l'émission du fond continu, par une réduction de l'effet d'auto-absorption et par une diminution de l'élargissement des raies.

Par conséquent, la modification de l'environnement d'analyse (pression, nature du gaz environnant) conduit à une hausse de la quantité de matière ablatée et ainsi à l'augmentation des signaux d'émission [78, 79]. Sous pression réduite et/ou avec un autre gaz environnant que l'air, la hausse de la quantité de matière ablatée est accompagnée d'une augmentation de la taille du plasma, ce qui entraîne la formation d'un plasma moins dense [49, 53]. La diminution de la densité d'espèces dans le plasma limite l'effet d'auto-absorption et réduit les effets de matrice [16]. De plus, les raies de plus fortes intensités d'émission sont alors moins élargies [15, 16, 49, 53].

➤ La **modification de l'environnement d'analyse** (pression, nature du gaz environnant) permet d'accroître les performances analytiques en AL/SEO. Néanmoins, cette voie d'amélioration limite les applications de l'AL/SEO en tant que technique d'analyse in-situ pour des mesures nucléaires et/ou environnementales, ce qui peut s'avérer contraignant. Cette méthode n'a donc pas été choisie pour augmenter la sensibilité analytique de l'AL/SEO.

I.2.5.3. L'augmentation de l'énergie d'ablation

Pour induire une hausse de la quantité de matière ablatée, une **augmentation de l'énergie laser** utilisée pour l'étape d'ablation est couramment utilisée. Sallé [11] a montré une hausse linéaire de l'énergie lumineuse émise par le plasma avec l'énergie laser pour une longueur d'onde laser de 532 nm (pour des énergies laser inférieures à 4 mJ ou des fluences inférieures à 1500 J/cm²).

Dans le cadre d'expériences d'AL/SEO en simple impulsion, nous avons étudié plus précisément l'influence de l'énergie laser d'ablation sur l'intensité de la raie d'émission de Mg II (280,27 nm) [84].

En prenant comme référence l'intensité obtenue pour des expériences de simple impulsion avec une énergie d'ablation de 110 mJ (notées SP 110 mJ), la Figure 10 représente le gain d'intensité en fonction de différentes énergies d'ablation (165 mJ, 220 mJ et 275 mJ). En accord avec la bibliographie, une relation linéaire entre l'intensité d'émission et l'énergie d'ablation a été établie pour des cibles en aluminium [84].

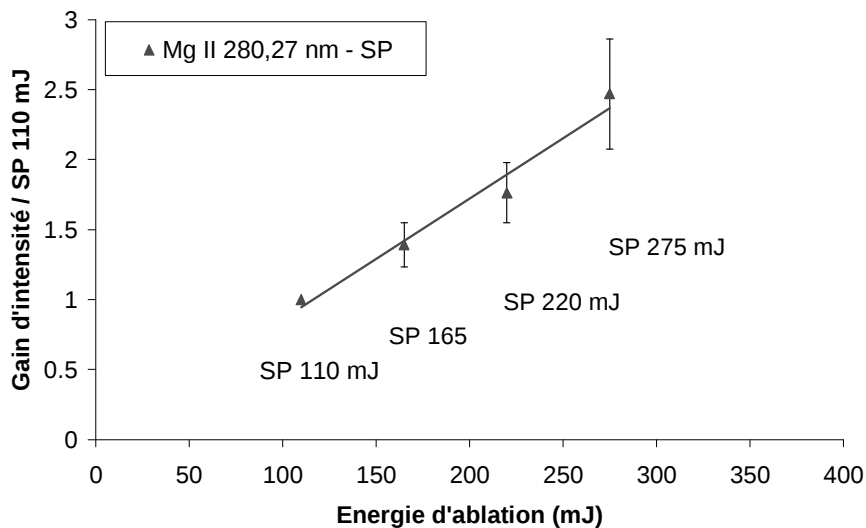


Figure 10 : Influence de l'énergie d'ablation sur l'intensité de la raie d'émission de Mg II (280,27 nm) pour des expériences d'AL/SEO de simple impulsion sur des cibles en aluminium [84].

I.2.5.3.1. Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains d'intensité obtenus

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence de l'énergie d'ablation sur l'intensité d'émission de différents éléments sur une large gamme de niveaux d'énergie de départ (voir définition des niveaux d'énergie de départ dans la section I.2.2.2) [85]. Pour cela, un spectromètre à échelle (qui sera décrit dans la partie expérimentale II.3.2.2) a été utilisé pour mesurer les intensités d'émission. Les expériences de simple impulsion avec une énergie d'ablation de 220 mJ (SP 220 mJ) ont été comparées aux expériences de simple impulsion avec une énergie d'ablation de 110 mJ (SP 110 mJ). La Figure 11 montre le gain d'intensité mesuré en doublant l'énergie d'ablation en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission (noté E_k^*) pour des cibles en aluminium [85].

Pour présenter nos données expérimentales, la même hypothèse que pour la méthode de Saha-Boltzmann (décrite au paragraphe I.2.2.2) a été faite, d'où la notation E_k^* . La Figure 11 confirme la relation linéaire entre l'énergie d'ablation et l'intensité d'émission. Quels que soient les éléments étudiés en AL/SEO, une hausse de l'énergie d'ablation de 110 mJ à 220 mJ se caractérise par un gain d'environ un facteur 2 de toutes les raies d'émission de niveaux d'énergie de départ inférieurs à 16 eV [85].

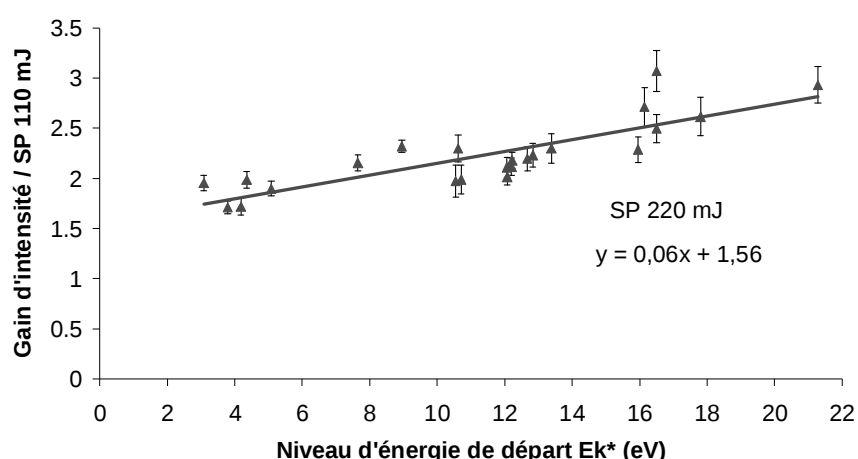


Figure 11 : Gain d'intensité obtenu pour des expériences d'AL/SEO en simple impulsion en fonction du niveau d'énergie de départ de différentes raies d'émission en doublant l'énergie d'ablation de 110 mJ à 220 mJ [85].

Ainsi, l'augmentation de l'énergie d'ablation ne modifie quasiment pas la distribution des populations sur les niveaux excités. Le même gain d'intensité est attendu quels que soient les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission. En doublant l'énergie d'ablation, les éléments émettant à partir de hauts niveaux d'énergie de départ, comme les halogènes, voient augmenter leurs intensités d'émission d'un facteur 2. A titre d'exemple, la Figure 12 présente les spectres que nous avons obtenus sur un échantillon de chlorure de sodium pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 110 mJ et 220 mJ (SP 110 mJ et SP 220 mJ). En doublant l'énergie d'ablation, les intensités des raies d'émission de Cl I (833,57 nm ; 837,69 nm ; 842,94 nm) respectivement avec des niveaux d'énergie de départ de 10,5 eV, 10,4 eV et 10,5 eV [63] augmentent d'un facteur 2.

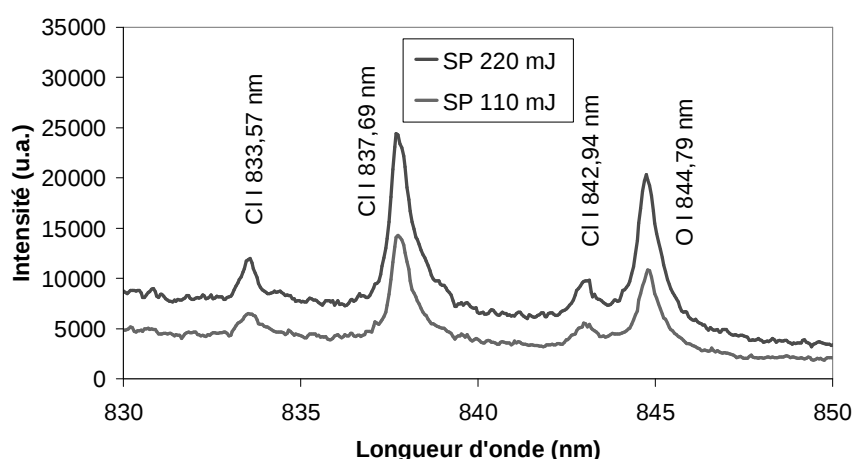


Figure 12 : Spectres obtenus sur du chlorure de sodium pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 110 mJ et 220 mJ.

I.2.5.3.2. Interprétation des résultats

I.2.5.3.2.1. Méthode de Saha-Boltzmann

A partir des données expérimentales relatives à la Figure 11, la méthode de Saha-Boltzmann a été appliquée à partir des raies de Fe listées dans le **Tableau 1** (c.f. paragraphe I.2.2.2). Sur la Figure 13, les droites de Saha-Boltzmann sont tracées pour les expériences de simple impulsion SP 110 mJ et SP 220 mJ. On peut constater que les pentes des droites de Saha-Boltzmann, qui correspondent aux rapports $1/kT$ (où T est la température du plasma), sont quasiment parallèles. En doublant l'énergie d'ablation en simple impulsion, la température du plasma varie peu.

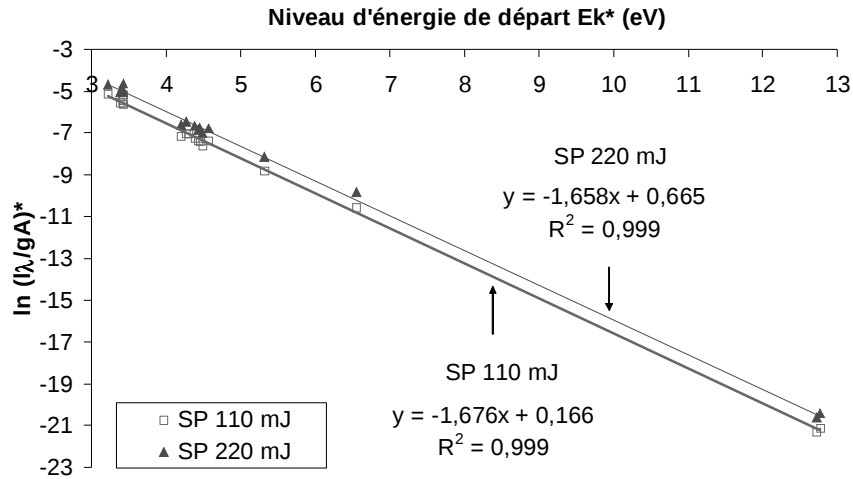


Figure 13 : Droites de Saha-Boltzmann tracées à partir des raies de Fe pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 110 mJ et 220 mJ sur un alliage d'aluminium.

Pour préciser ce point, le **Tableau 6** donne les paramètres physiques (température T et densité électronique N_e du plasma) déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann pour les expériences de simple impulsion SP 110 mJ et 220 mJ.

Tableau 6 : Paramètres physiques déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann.

Configuration	Température T (K) déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann	Densité électronique N_e ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann
SP 110 mJ	6900	4
SP 220 mJ	7050	4

La valeur de la température du plasma n'est pratiquement pas modifiée en doublant l'énergie d'ablation, ce qui est en adéquation avec les résultats de Sattmann et al. [29] et de Laville et al. [86]. Au-delà d'une certaine énergie d'ablation, la valeur de la température du plasma reste quasiment inchangée en simple impulsion. De plus, avec la méthode Saha-Boltzmann, aucun changement flagrant de la densité électronique n'est observé en doublant l'énergie d'ablation, en accord avec Sattmann et al. [29].

I.2.5.3.2.2. Modèle physique

Pour compléter l'interprétation des résultats exposés sur la Figure 11, nous avons développé un modèle physique à partir des équations utilisées dans la méthode de Saha-Boltzmann [84]. A partir des articles de Yalçın et al. [21] et d'Aguilera et al. [22], il est possible de définir les intensités I_I and I_{II} respectivement pour les raies d'émission neutres et ioniques selon des expressions identiques à l'Equation 5C :

$$I_I = \frac{hc}{\lambda_I} \frac{g_I A_I N_O}{Z_O(T)} \exp\left(-\frac{1}{kT} \times E_k^*\right) \quad (\text{Equation 6A})$$

$$I_{II} = \frac{hc}{\lambda_{II}} \frac{g_{II} A_{II} N_O}{Z_O(T)} \frac{2(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \frac{T^{3/2}}{N_e} \exp\left(-\frac{1}{kT} \times E_k^*\right) \quad (\text{Equation 6B})$$

Pour la même raie d'émission, le rapport de l'intensité d'émission obtenue dans les expériences de simple impulsion d'énergie 220 mJ (notée $I_{SP\ 220}$) sur l'intensité d'émission obtenue dans les expériences de simple impulsion d'énergie 110 mJ (notée $I_{SP\ 110}$) a été calculé à partir des Equations 6A and 6B, respectivement pour les raies d'émission neutres et ioniques :

$$\frac{I_{SP\ 220}}{I_{SP\ 110}} = \frac{N_0^{SP\ 220} Z_0(T_{SP\ 110})}{N_0^{SP\ 110} Z_0(T_{SP\ 220})} \exp\left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T_{SP\ 220}} - \frac{1}{T_{SP\ 110}}\right) \times E_k^*\right) \quad (\text{Equation 7A})$$

$$\frac{I_{SP\ 220}}{I_{SP\ 110}} = \frac{N_0^{SP\ 220} Z_0(T_{SP\ 110})}{N_0^{SP\ 110} Z_0(T_{SP\ 220})} \frac{T_{SP\ 220}^{3/2}}{T_{SP\ 110}^{3/2}} \frac{N_e^{SP\ 110}}{N_e^{SP\ 220}} \exp\left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T_{SP\ 220}} - \frac{1}{T_{SP\ 110}}\right) \times E_k^*\right) \quad (\text{Equation 7B})$$

Les Equations 7A et 7B peuvent être réécrites de la manière suivante :

$$\frac{I_{SP\ 220}}{I_{SP\ 110}} = B_I \exp(D \times E_k^*) \quad (\text{Equation 8A})$$

$$\frac{I_{SP\ 220}}{I_{SP\ 110}} = B_{II} \exp(D \times E_k^*) = B_I \frac{T_{SP\ 220}^{3/2}}{T_{SP\ 110}^{3/2}} \frac{N_e^{SP\ 110}}{N_e^{SP\ 220}} \exp(D \times E_k^*) \quad (\text{Equation 8B})$$

$$\text{où } B_I = \frac{N_0^{SP\ 220} Z_0(T_{SP\ 110})}{N_0^{SP\ 110} Z_0(T_{SP\ 220})} \text{ et } D = \left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T_{SP\ 220}} - \frac{1}{T_{SP\ 110}}\right)\right).$$

A partir du **Tableau 6**, le rapport $\frac{T_{SP\ 220}^{3/2} N_e^{SP\ 110}}{T_{SP\ 110}^{3/2} N_e^{SP\ 220}}$ peut être calculé et sa valeur est déterminée

à environ 1,02. On peut supposer que le paramètre B est une constante : $B_I \sim B_{II} \sim B$. Finalement, une seule équation de la forme $y = B \exp(Dx)$ est obtenue pour les raies d'émission neutres et ioniques :

$$\frac{I_{SP\ 220}}{I_{SP\ 110}} = B \exp(D \times E_k^*) \quad (\text{Equation 9})$$

où $B = \frac{N_0^{SP\ 220} Z_0(T_{SP\ 110})}{N_0^{SP\ 110} Z_0(T_{SP\ 220})}$, $D = \left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T_{SP\ 220}} - \frac{1}{T_{SP\ 110}} \right) \right)$, $E_k^* = E_k^I$ pour les raies d'émission

neutres et $E_k^* = E_k^{II} + E_{IP}$ pour les raies d'émission ioniques.

A partir de la méthode de Saha-Boltzmann, on peut constater que la différence de températures entre les expériences de simple impulsion d'énergie 110 mJ et 220 mJ (SP 110 mJ et SP 220 mJ) est relativement faible (c.f. **Tableau 6**). Ainsi, on peut émettre l'hypothèse

que la différence $\left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T_{SP\ 220}} - \frac{1}{T_{SP\ 110}} \right) \right)$ tend vers 0 et un développement limité de la fonction

exponentielle peut alors être fait. L'Equation 9 s'écrit :

$$\frac{I_{SP\ 220}}{I_{SP\ 110}} = B + B \left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T_{SP\ 220}} - \frac{1}{T_{SP\ 110}} \right) \right) \times E_k^* \quad (\text{Equation 10})$$

En traçant $I_{SP\ 220}/I_{SP\ 110}$ en fonction de E_k^* , une droite de la forme $y = B + B \times Dx$ peut être obtenue où l'ordonnée à l'origine correspond à la constante B et où la pente de la droite

correspond à l'expression $B \times \left(-\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T_{SP\ 220}} - \frac{1}{T_{SP\ 110}} \right) \right)$.

Les points sur la Figure 11 (représentant $I_{SP\ 220}/I_{SP\ 110}$ en fonction de E_k^*) peuvent être modélisés à partir de l'Equation 10. Dans le modèle physique développé, la température $T_{SP\ 110}$ (de 6900 K) calculée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann est choisie comme référence.

Les paramètres appliqués pour reproduire la corrélation avec les niveaux d'énergie de départ sont reportés dans le *Tableau 7*.

Tableau 7 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.

Configuration	Température T utilisée dans le modèle physique	Constante B utilisée dans le modèle physique
SP 110 mJ	6900 K	1,6
SP 220 mJ	7050 K	

En introduisant une température $T_{SP\ 220}$ de 7050 K et une constante B de 1,6 dans l'Equation 10, les points associés aux expériences SP 220 mJ peuvent être reproduits par une droite dont l'Equation est indiquée sur la Figure 11.

Le modèle physique développé confirme l'augmentation d'environ 2 % de la température du plasma en doublant l'énergie d'ablation. La légère augmentation de la température du plasma d'environ 2 % explique les gains supérieurs à un facteur 2 observés pour les niveaux d'énergie de départ supérieurs à 16 eV (c.f. Figure 11).

A partir des travaux de Drawin et al. [87], on peut considérer la fonction de partition $Z_0(T)$ ne varie pas lorsque la température du plasma augmente de 6900 K à 7050 K. Puisque le

paramètre B correspond au rapport $\frac{N_0^{SP220} Z_0(T_{SP\ 110})}{N_0^{SP110} Z_0(T_{SP\ 220})}$, on peut en déduire que $N_0^{SP\ 220}$ (densité

de particules dans le plasma créé à partir des expériences SP 220 mJ) augmente d'environ un facteur 1,6 en comparaison à N_0^{SP110} (densité de particules dans le plasma créé à partir des expériences SP 110 mJ), ce qui correspond à une hausse de la quantité de matière en accord avec la littérature [11].

Par conséquent, dans nos conditions expérimentales, la hausse de l'énergie d'ablation en simple impulsion se caractérise :

- par la quasi-absence d'augmentation de la température du plasma,
- par l'augmentation de la quantité de matière ablatée.

I.2.5.3.3. Fond continu

La hausse de l'énergie d'ablation se caractérise par une augmentation quasi-linéaire des intensités d'émission. Par ailleurs, comme le montrent la Figure 12 et la Figure 14, la hausse de l'énergie d'ablation induit une hausse proportionnelle de l'émission du fond continu. La Figure 14 donne les profils temporels du fond continu que nous avons mesurés à partir d'un tube photomultiplicateur pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 55 mJ et 110 mJ (SP 55 mJ et SP 110 mJ). En doublant l'énergie d'ablation, une hausse du maximum d'émission du fond continu d'environ un facteur 2 est observée.

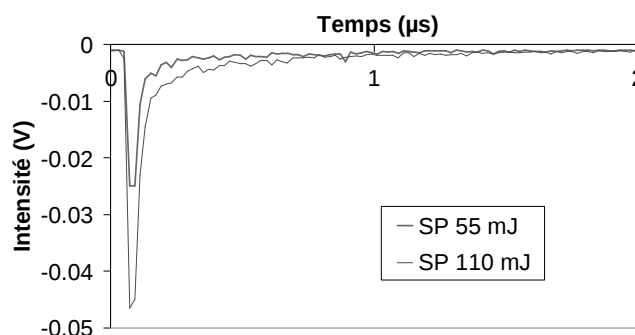


Figure 14 : Profils temporels du fond continu pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 55 mJ et 110 mJ.

I.2.5.3.4. Auto-absorption

Comme il a été montré, les gains d'intensité obtenus en augmentant l'énergie d'ablation sont liés à la hausse de la quantité de matière ablatée [11, 84].

Or, l'augmentation de la quantité de matière ablatée entraîne un effet d'auto-absorption des raies d'émission plus marqué. En effet, l'auto-absorption est d'autant plus importante que la concentration en espèces analysées est forte [8]. Comme il a été vu au paragraphe I.2.4.3, l'auto-absorption conduit à une saturation de l'intensité d'émission et à une baisse de la sensibilité pour de fortes concentrations en éléments.

Pour illustrer ces propos, nous avons tracé les droites d'étalonnage pour du cuivre contenu dans des matrices en aluminium en utilisant la raie de Cu I (327,39 nm) pour des expériences de simple impulsion d'énergie d'ablation de 55 mJ et 110 mJ (c.f. Figure 15).

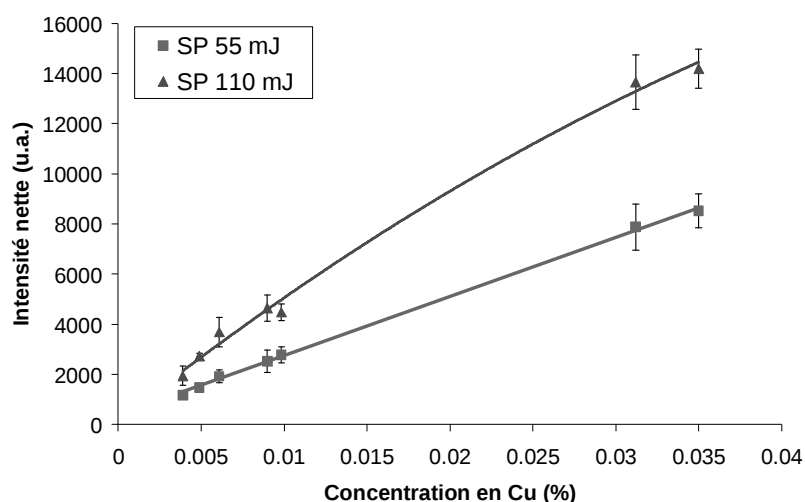


Figure 15 : Droites d'étalonnage obtenues pour la raie de Cu I (327,39 nm) pour des expériences de simple impulsion avec des énergies d'ablation de 55 mJ et 110 mJ sur des cibles d'aluminium.

La raie de Cu I (327,39 nm - niveau d'énergie de départ de 3,8 eV - niveau d'énergie d'arrivée de 0 eV [63]) est sensible à l'effet d'auto-absorption (voir paragraphe I.2.4.3).

L'augmentation de l'énergie d'ablation de 55 mJ à 110 mJ induit une hausse de la quantité de matière ablatée. L'intensité de la raie de Cu I (327,39 nm) atteint plus rapidement un niveau de saturation pour des concentrations élevées. Avec la hausse de l'énergie d'ablation, le phénomène d'auto-absorption est plus prononcé et la gamme linéaire est plus réduite pour la quantification du cuivre dans des alliages en aluminium.

➤ La **hausse de l'énergie d'ablation** en simple impulsion ne constitue pas une méthode appropriée en vue de l'augmentation des intensités d'émission, notamment pour des éléments peu sensibles en AL/SEO ayant des niveaux d'énergie de départ élevés. L'amélioration de la sensibilité analytique de l'AL/SEO nécessite donc une meilleure répartition de l'énergie laser pour les étapes d'ablation de la cible et d'excitation de la matière ablatée.

I.2.5.4. L'approche de la double impulsion laser

La technique de la double impulsion laser repose sur l'**ajout d'une deuxième impulsion laser résolue temporellement au système AL/SEO classique**.

Au milieu des années 80, la technique de la double impulsion laser est apparue pour faciliter l'analyse de liquides transparents en AL/SEO. Cremers et al. [88] ont ainsi indiqué une amélioration de la détection d'éléments en solution tels que le bore et le lithium respectivement d'un facteur 15 et 3.

Bien que ces premiers résultats fussent encourageants, peu de travaux en AL/SEO ont porté sur l'approche de la double impulsion laser dans les années 90. Ils ont alors concerné l'analyse de liquides [89] et de solides immergés dans les liquides [90]. En focalisant le faisceau laser à l'intérieur d'un liquide, le plasma résultant reste confiné et les radiations sont fortement piégées dans les frontières plasma-liquide. Dans le schéma de la double impulsion laser, la première impulsion assure la formation d'une cavité gazeuse en expansion, dans laquelle est focalisée la deuxième impulsion pour induire un plasma soit dans le gaz, soit à la surface de l'échantillon solide. Le principal intérêt de la technique de la double impulsion laser consiste alors à modifier l'environnement du site d'analyse liquide qui devient gazeux. Deux autres articles préliminaires ont aussi mentionné l'utilisation de la technique de la double impulsion pour l'analyse de cibles métalliques solides [29, 91].

Dans les années 90, l'approche AL/SEO classique, peu développée jusqu'alors, a connu un essor très important. Les performances analytiques de cette technique se sont particulièrement améliorées notamment en raison l'arrivée de nouveaux détecteurs performants (caméras CCD intensifiées). Les domaines d'application de l'AL/SEO se sont alors particulièrement diversifiés. Les thématiques étudiées couvrent à la fois des problématiques industrielles, nucléaires et environnementales... A la fin des années 90, les résultats obtenus selon le schéma AL/SEO classique confirment le fort potentiel de cette technique d'analyse. Néanmoins, les éléments d'intérêt dans le domaine nucléaire (tels que l'uranium) ou les éléments d'intérêt environnemental (tels que les halogènes, le soufre, le plomb) sont relativement difficiles à détecter avec une forte sensibilité en AL/SEO (c.f. section I.2.4.2).

Des besoins se sont donc faits ressentir en vue de l'amélioration de la sensibilité analytique en AL/SEO, d'où l'émergence de la double impulsion laser à la fin des années 90.

La Figure 16 montre l'évolution du nombre de communications (revues scientifiques et proceedings) sur la technique de la double impulsion laser en AL/SEO. Comme l'illustre la Figure 16, à partir de 2002, un vif intérêt s'est particulièrement manifesté vis-à-vis de cette approche, ce qui correspond à la période pendant laquelle ce travail a été réalisé.

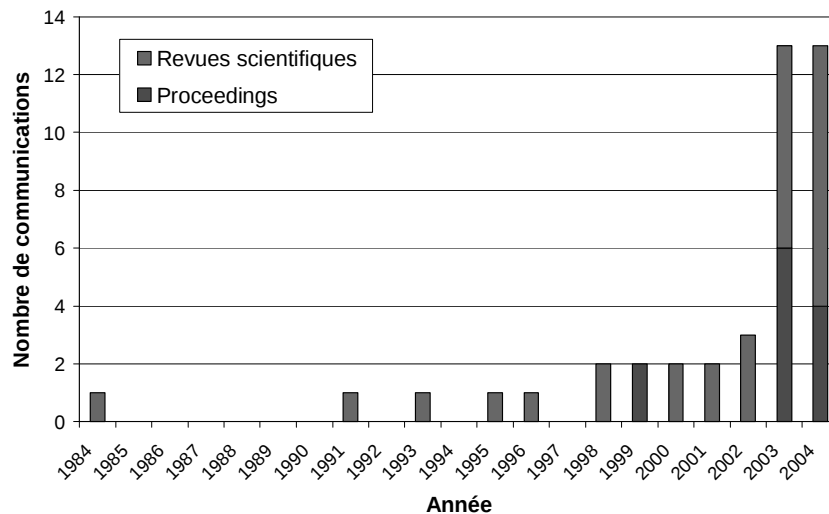


Figure 16 : Evolution du nombre de communications (revues scientifiques et proceedings) sur la technique de la double impulsion laser en AL/SEO.

I.3. La double impulsion laser en AL/SEO

Dans la littérature [26], la technique de la **double impulsion laser** est jugée intéressante afin d'atteindre les objectifs fixés pour accroître les performances analytiques de l'AL/SEO :

- conservation du caractère multiélémentaire de l'AL/SEO,
- aucune modification de l'atmosphère d'analyse avec un système supplémentaire,
- meilleure répartition de l'énergie laser pour les étapes d'ablation de la cible et d'excitation de la matière ablatée.

C'est pourquoi nous avons décidé de dresser un **état de l'art** sur la technique de la double impulsion laser.

I.3.1. Différentes configurations étudiées dans la littérature

Dans la littérature, **différentes géométries des deux faisceaux laser** ont été envisagées pour le développement de la technique de la double impulsion laser.

Des travaux ont notamment été menés dans des géométries où les deux faisceaux laser sont dits « croisés » (crossed-beam en anglais). Par exemple, Pu et al. [92] ont utilisé deux faisceaux laser séparés par un angle de 30° (voir Figure 17) ou encore Kuwako et al. [93] ont travaillé sur une configuration où chaque faisceau laser est dirigé à la surface d'un liquide selon un angle de 45° .

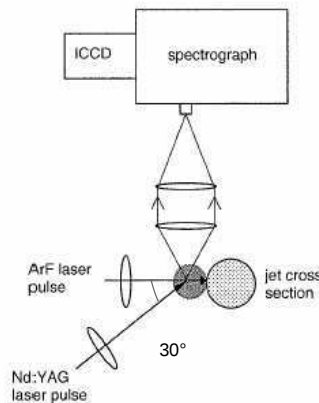


Figure 17 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par Pu et al. [92].

Néanmoins, les deux principales géométries décrites dans la littérature sont basées sur des **faisceaux laser colinéaires ou orthogonaux** [94].

En **géométrie colinéaire**, les deux faisceaux laser sont dirigés perpendiculairement à la surface de la cible le long du même axe optique (c.f. Figure 18).

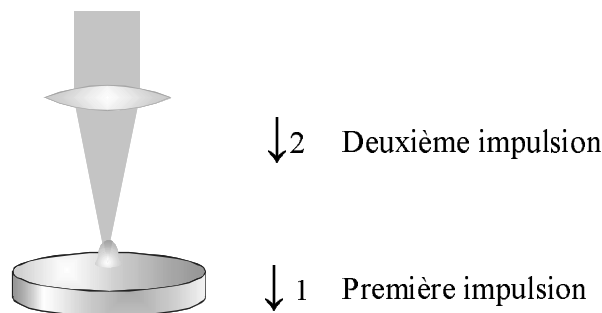


Figure 18 : Schéma de principe de la double impulsion laser en géométrie colinéaire.

En **géométrie orthogonale**, deux approches schématisées respectivement en Figure 19 et en Figure 20 ont été proposées : le **reclaquage dans le plasma** (technique dite « reheating scheme » en anglais) et le **claquage atmosphérique de pré-ablation** (technique dite « pre-ablation spark dual-pulse scheme » en anglais). Dans cette géométrie, le deuxième faisceau laser est orthogonal au faisceau d'ablation [95].

Le schéma du reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale vise à réexciter le plasma produit par la première impulsion.

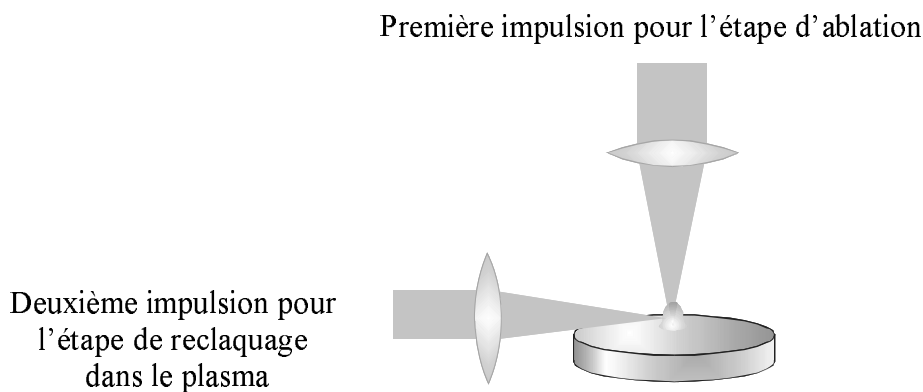


Figure 19 : Schéma de principe de la double impulsion laser dans le cadre du reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale.

Le schéma du claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale a pour but de modifier l'environnement d'analyse avant l'étape d'ablation générée par la seconde impulsion (idée citée au paragraphe I.2.5.2).

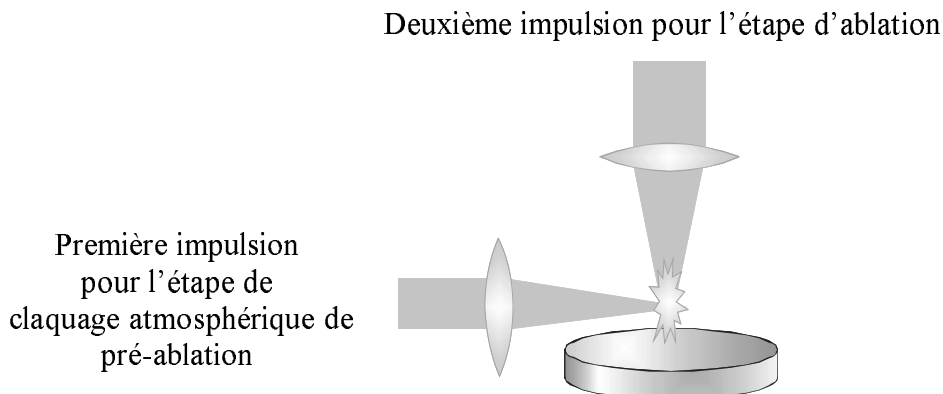


Figure 20 : Schéma de principe de la double impulsion laser dans le cadre du claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale.

Dans le manuscrit, le schéma AL/SEO classique en simple impulsion est dénommé par l'abréviation « **SP** ». Le schéma du reclaquage dans le plasma est désigné par l'abréviation « **RS** » (reheating scheme en anglais). Les expériences basées sur le claquage atmosphérique de pré-ablation correspondent à l'abréviation « **DP** » (pre-ablation spark dual-pulse scheme en anglais). Les expériences menées en géométrie colinéaire sont notées avec l'abréviation « **CG** » (collinear geometry en anglais).

I.3.2. Résolution temporelle

La Figure 21 donne la synchronisation d'une expérience d'AL/SEO en double impulsion. De même que pour les expériences de simple impulsion, la résolution temporelle est basée sur le contrôle du délai de déclenchement du détecteur t_d et de la largeur de la porte de mesure t_w . En double impulsion, un autre paramètre temporel est introduit : **la durée entre les deux impulsions notée Δt** . Comme l'indique la Figure 21, le déclenchement du détecteur se fait dans nos expériences d'AL/SEO en double impulsion après la deuxième impulsion laser.

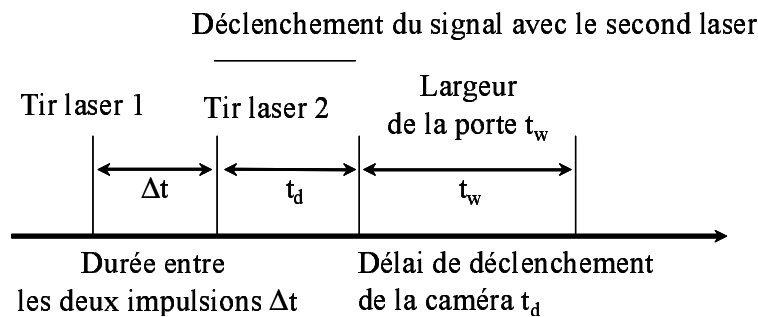


Figure 21 : Schéma de la résolution temporelle d'une analyse AL/SEO en double impulsion.

De la même manière que dans les travaux de Stratis et al. [95, 96], l'**impulsion relative à l'étape d'ablation** est utilisée systématiquement comme **référence temporelle**. L'impulsion laser qui assure le claquage atmosphérique de pré-ablation (technique DP) est déclenchée avant l'impulsion pour l'étape d'ablation. La durée entre les deux impulsions prend ainsi une **valeur négative** pour les expériences basées sur le **claquage atmosphérique de pré-ablation**. Au contraire, dans le cadre du schéma du **reclaquage dans le plasma** (technique RS), l'étape de reclaquage dans le plasma est assurée par la seconde impulsion déclenchée après l'impulsion d'ablation : la durée entre les deux impulsions est donc décrite avec une **valeur positive**. De même, nous avons choisi pour la durée entre les deux impulsions une **valeur positive** dans le cadre des expériences de double impulsion réalisées en **géométrie colinéaire** (technique CG).

I.3.3. Géométrie orthogonale

I.3.3.1. Reclaquage dans le plasma

Dans le cadre du schéma basé sur le reclaquage dans le plasma (c.f. Figure 19), le premier faisceau laser focalisé à la surface de la cible induit la formation du plasma. Puis, après un certain délai temporel, le deuxième faisceau laser, orthogonal au premier faisceau, est focalisé dans le plasma parallèlement à la surface de l'échantillon.

Cette approche est utilisée de manière à **réchauffer le plasma** et à **réexciter les atomes et les ions présents dans le plasma par la seconde impulsion laser** sans augmentation de la quantité de matière ablatée.

Le **Tableau 8** résume les conditions expérimentales appliquées dans la littérature avant ce travail et les résultats analytiques pour les expériences de reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale.

Tableau 8 : Récapitulatif des conditions expérimentales appliquées avant ce travail et des résultats analytiques pour les expériences de double impulsion dans le cadre du reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale (λ est la longueur d'onde du laser, Δt correspond à la durée entre les deux impulsions).

Référence	Géométrie de collection de l'émission du plasma	λ (nm)	Energie laser (mJ)	Δt (μs)	Matrice	Elément	Gain d'intensité
Uebbing et al. [91]	Côté	1064	13	40	Laiton	Cu I, Zn I	10
			115				
Stratis et al. [95]	Côté	1064	110	0-20	Cuivre, Plomb	Cu I, Pb I	Pas de gain
			210				

Bien que les deux études reportées dans le **Tableau 8** aient été réalisées avec deux lasers émettant à 1064 nm, les résultats concernant les expériences de reclaquage dans le plasma ne s'avèrent pas facilement comparables.

Les expériences de reclaquage dans le plasma n'ont été menées ni sur les mêmes matrices, ni avec les mêmes énergies laser, ni avec les mêmes environnements d'analyse.

Uebbing et al. [91] ont travaillé sous atmosphère réduite d'argon (200 hPa) alors que Stratis et al. [95] ont effectué leurs travaux sous pression atmosphérique dans l'air. Or, comme il a été précisé dans le paragraphe I.2.5.2, les caractéristiques des plasmas dépendent particulièrement de l'environnement d'analyse [72, 78, 79].

Stratis et al. [95] n'ont observé aucune hausse des intensités d'émission sur des cibles en cuivre et en plomb quelle que soit la durée entre les deux impulsions comprise entre 1 et 20 μs .

Au contraire, Uebbing et al. [91] ont mesuré des gains d'intensité d'environ un facteur 10 sur des laitons. Ils ont étudié les performances analytiques de la configuration développée en utilisant un délai de déclenchement de la caméra t_d de 10 μs et une largeur de porte t_w de 10 μs . En utilisant un standard interne, des droites d'étalonnage ont été tracées pour différentes matrices en double impulsion (verre, cuivre, aluminium, acier).

Uebbing et al. [91] ont également évalué la température du plasma pour des laitons. En simple impulsion, la température initiale supérieure à 12000 K décroît rapidement et atteint 6000 K après 40 μs . **La seconde impulsion permet de réchauffer le plasma** dont la température réaugmente alors jusqu'à 10000 K. Cependant, la température maximale est inférieure à celle du premier plasma. L'interaction du deuxième faisceau avec le plasma n'est pas aussi intense que l'interaction du premier faisceau avec l'échantillon. Or, l'énergie du second faisceau laser est plus élevée d'un ordre de grandeur par rapport à celle du premier faisceau. Ainsi, une partie de l'énergie serait absorbée par le premier plasma, d'où son réchauffage.

A partir des deux publications de la littérature réalisées dans des conditions non comparables, il paraît extrêmement difficile d'évaluer l'efficacité du schéma du reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale et de comprendre les processus physiques intervenant dans cette approche.

I.3.3.2. Claquage atmosphérique de pré-ablation

Pour le schéma basé sur le claquage atmosphérique de pré-ablation (c.f. Figure 20), la focalisation du premier faisceau laser au dessus de la surface de la cible (environ 1 mm) conduit à un claquage dans l'air dit « claquage atmosphérique de pré-ablation ». Dans les travaux de Stratis et al. [95, 96], le premier faisceau est focalisé au point coïncidant avec le centre du plasma généré par le second faisceau. Après un certain délai temporel, la seconde impulsion est déclenchée pour assurer l'étape d'ablation et la formation du plasma.

Le claquage atmosphérique de pré-ablation vise à **modifier l'environnement dans lequel le plasma** est créé. Un environnement équivalent à une **atmosphère sous pression réduite** serait alors formé, favorisant ainsi l'étape d'ablation.

Les conditions expérimentales et les résultats analytiques donnés dans la littérature avant ce travail sont listés dans le **Tableau 9** pour les expériences basées sur le claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale.

Tableau 9 : Récapitulatif des conditions expérimentales appliquées dans la littérature avant ce travail et des résultats analytiques pour les expériences basées sur le claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale (λ est la longueur d'onde du laser, Δt correspond à la durée entre les deux impulsions).

Référence	Géométrie de collection de l'émission du plasma	λ (nm)	Energie (mJ)	Δt (μ s)	Matrice	Elément	Gain d'intensité
Stratis et al. [41]	Dessus	1064	100	0,5-50	Verre	Fe I	11
			210				
Stratis et al. [95]	Côté	1064	110	2,5-20	Cuivre	Cu I	33 ± 9
			210	1-20	Plomb	Pb I	11 ± 2
Stratis et al. [96]	Côté et Dessus	1064	80	2,5	Acier	Fe I	$32,4 \pm 8,6$
			175	1-50	Plomb	Pb I	$16,6 \pm 1,9$
Pearman et al. [97]	Non précisée	1064	95	100-200	Solution aqueuse	O I	300
			175	1-50			

Dans la littérature, seule l'équipe d'Angel (via Stratis et al.) a développé la technique de la double impulsion basée sur le claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale.

Toutes les expériences ont été effectuées avec deux lasers émettant à 1064 nm avec le même dispositif expérimental que celui utilisé pour les expériences de reclaquage dans le plasma [95]. Des échantillons métalliques (cuivre, plomb, acier) et des verres ont été étudiés à pression atmosphérique dans l'air.

Les signaux sont enregistrés 2 μ s après la deuxième impulsion, avec une porte de mesure comprise entre 200 ns et 1,5 μ s. Pour les cibles solides, la durée optimale entre les deux impulsions se situe entre 2,5 et 20 μ s. Avec ces paramètres temporels, le schéma basé sur le claquage atmosphérique de pré-ablation induit des hausses des intensités d'émission d'un facteur 11 à 33 (voir **Tableau 9**). Néanmoins, on peut noter que les répétabilités des mesures sont relativement mauvaises (écart-type de 10 % à 30 %).

Stratis et al. [41] ont aussi indiqué que les gains d'intensité dépendaient de la matrice analysée et de l'élément considéré. Pour un même élément, les augmentations observées pour les verres sont plus élevées que celles mesurées pour les échantillons métalliques (d'environ un facteur 3). Cela rejoint le point déjà évoqué sur les effets de matrice au paragraphe I.2.4.4.

Stratis et al. [95, 96] ont postulé des hypothèses pour expliquer les augmentations induites par le claquage atmosphérique de pré-ablation. Puisque les augmentations de signaux dépendent de la durée entre les deux impulsions, l'effet produit par le claquage atmosphérique doit être transitoire. L'ionisation de l'air générée par le claquage atmosphérique pourrait favoriser la formation et la propagation du deuxième plasma pour l'étape d'ablation. L'ionisation de l'air pourrait assurer le chauffage de l'air et permettrait l'obtention d'une densité réduite de particules au dessus de la surface et d'une pression réduite. Un environnement équivalent à une atmosphère sous pression réduite serait ainsi créé, d'où les augmentations des signaux d'émission. L'onde de choc créée par le claquage atmosphérique pourrait aussi affecter l'échantillon et jouer un rôle dans l'augmentation de la quantité de matière ablatée [95, 96].

Récemment, à partir d'études temporelles et spatiales, Scaffidi et al. [98] ont confirmé un rôle de la pression de l'atmosphère d'analyse sur les gains d'intensité en mesurant une baisse de l'émission des raies d'azote et d'oxygène de l'atmosphère consécutivement au claquage atmosphérique de pré-ablation.

Dans le cadre du schéma basé sur le claquage atmosphérique de pré-ablation, la modification de l'environnement d'analyse provoque une **hausse de la quantité de matière ablatée** et une **élévation de la température du plasma**. En effet, à partir d'images obtenues par MEB, Stratis et al. [96] ont observé des cratères plus profonds pour les durées optimales entre les deux impulsions. De plus, Stratis et al. [96] ont mesuré une élévation de 50 % de la température du plasma pour des échantillons d'acier. Dans une telle configuration, les plus grandes exaltations des signaux d'émission sont observées pour les raies de Fe I dont les transitions correspondent aux niveaux d'excitation les plus élevés.

Récemment, le schéma basé sur le claquage atmosphérique de pré-ablation a été appliqué sur des solutions aqueuses [97]. Cette approche entraîne une forte exaltation d'une raie d'oxygène de la matrice d'environ un facteur 300. Des droites d'étalonnage ont été tracées pour le calcium, le chrome et le zinc, néanmoins aucune comparaison directe entre les analyses quantitatives en simple et en double impulsion n'a été réalisée.

I.3.4. Géométrie colinéaire

En géométrie colinéaire, la première impulsion focalisée à la surface de la cible permet de créer un premier plasma. Après un certain délai temporel, la deuxième impulsion dirigée sur le même axe optique est déclenchée (voir Figure 18).

La technique de la double impulsion en géométrie colinéaire a fait l'objet de communications plus nombreuses en comparaison à la géométrie orthogonale. Contrairement à la géométrie orthogonale, différents types de matériaux ont été analysés en géométrie colinéaire :

- des liquides [88, 89, 99, 100],
- des cibles solides métalliques [27-29, 32, 101-105],
- des polymères [35, 36],
- des cibles solides dans des liquides [90, 106].

Le **Tableau 10** illustre la diversité des conditions expérimentales appliquées dans les expériences de double impulsion en géométrie colinéaire pour des cibles métalliques solides.

Tableau 10 : Récapitulatif des conditions expérimentales appliquées dans la littérature avant ce travail et des résultats analytiques pour les expériences de double impulsion en géométrie colinéaire pour des cibles métalliques solides (λ est la longueur d'onde du laser ; Δt correspond à la durée entre les deux impulsions, l'indice I correspond aux raies d'émission neutres et l'indice II correspond aux raies d'émission ioniques).

Référence	Géométrie de collection de l'émission du plasma	λ (nm)	Energie (mJ) ou irradiance (GW/cm^2) ou fluence (J/cm^2)	Δt (μs)	Matrice	Elément	Gain d'intensité
St-Onge et al. [28]	Dessus	266-1064	35	I : 0,1	Al	Mg I	35
		1064	35	II : 2-5		Al II	100
Sattmann et al. [29]	Côté (39°)	1064	40+40	6	Acier	Fe I	2
Cristoforetti et al. [34]	Côté (90°)	1064	80+80	I : 0,7	Laiton	Cu I	4
				II : 2-20		Cu II	3
Colao et al. [102]	Dessus	1064	12 GW/cm^2	44	Al	Al I	2
Burakov et al. [103]	Côté (30°)	308	1-4 J/cm^2	I : 0,4	Al	Al I	2
		532	1-2 J/cm^2	II : 3-5		Al II	4

Toutes les références données dans le **Tableau 10** ont été reportées à pression atmosphérique dans l'air. Néanmoins, les différents travaux n'ont utilisé ni la même énergie laser, ni les mêmes conditions de focalisation, ni les mêmes conditions pour la collection de l'émission du plasma.

Dans la littérature, la géométrie colinéaire a été parfois étudiée avec un seul laser [29, 102]. Cette configuration élimine les problèmes d'alignement des deux faisceaux laser sur le même axe optique mais limite la flexibilité en terme d'énergie laser et de durée entre les deux impulsions. Cependant, en géométrie colinéaire, les expériences ont été principalement effectuées avec deux lasers émettant à 1064 nm. St-Onge et al. [28] et Burakov et al. [103] ont mis en place la géométrie colinéaire avec deux lasers émettant à des longueurs d'onde différentes, respectivement avec des combinaisons de longueurs d'onde 266 nm-1064 nm et 308 nm-532 nm.

Outre les différentes conditions expérimentales, on peut noter une grande diversité des raies d'émission analysées dans différentes matrices solides (acier, aluminium, laiton), ce qui s'accompagne de résultats hétérogènes vis-à-vis de l'efficacité de la double impulsion laser. En géométrie colinéaire, les intensités d'émission obtenues en double impulsion augmentent d'un facteur 2 [29, 102, 103] à un facteur 100 [28].

D'après St-Onge et al. [28], les gains d'intensité dépendent des paramètres temporels (délai de déclenchement de la caméra, largeur de porte de mesure). Le choix des paramètres temporels est principalement lié aux objectifs fixés (analytiques ou physiques). Les expériences à finalité analytique sont généralement réalisées avec des largeurs de porte de mesure de l'ordre de quelques μs . Les études sur la physique des plasmas se caractérisent par l'utilisation de courtes largeurs de porte de mesure inférieures à 1 μs .

Bien que les gains d'intensité semblent dépendre des paramètres temporels et des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission [28], il est extrêmement difficile d'expliquer la **large gamme des hausses d'intensité observées en géométrie colinéaire**.

Au début de la thèse (octobre 2002), les données de la littérature relatives à l'optimisation de la durée entre les deux impulsions n'étaient absolument pas en adéquation pour la géométrie colinéaire. Les durées entre les deux impulsions utilisées en géométrie colinéaire étaient comprises entre 0,1 μs [28] et 44 μs [102].

Seulement récemment (fin 2004), des résultats cohérents concernant l'optimisation de la durée entre les deux impulsions ont été reportés dans la littérature pour des échantillons d'aluminium et de laiton. En géométrie colinéaire, trois articles [28, 34, 103] ont ainsi annoncé **deux durées optimales entre les deux impulsions en fonction du type de raies d'émission considérées**.

Les raies d'émission neutres passent par un maximum pour une durée entre les deux impulsions inférieure à 1 μs . Au contraire, les raies d'émission ioniques atteignent un maximum pour une durée entre les deux impulsions supérieure à 2 μs [28, 34, 103].

De même, les mécanismes physiques impliqués dans cette géométrie sont relativement difficiles à identifier. Des hypothèses ont été récemment postulées pour interpréter les résultats obtenus. De même que pour le schéma du claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale, les hausses d'intensité mesurées en géométrie colinéaire seraient expliquées par la **création d'un environnement équivalent à une atmosphère sous pression réduite** [29, 30, 34, 101, 104, 105]. En géométrie colinéaire, l'atmosphère de particules raréfiées favoriserait l'étape d'ablation : la seconde impulsion pourrait mieux interagir avec la surface de l'échantillon. Le deuxième plasma serait alors créé dans la zone délimitée par l'onde de choc produite par le premier plasma [104] et atteindrait ainsi un volume plus important [101]. La hausse de la quantité de matière ablatée [28] associée à l'élévation de la température du plasma [28] serait à l'origine de l'émission plus intense des raies.

I.3.5. Bilan

L'étude bibliographique met en évidence la grande diversité des conditions expérimentales et des configurations utilisées dans les expériences de **double impulsion laser en AL/SEO**, ce qui se traduit par une **large gamme des gains d'intensité d'émission**. On peut d'ailleurs remarquer que les paramètres de résolution temporelle ne sont pas toujours optimisés pour des études analytiques. Malgré les potentialités de cette approche, peu de résultats analytiques ont été mentionnés en terme de tracé de droites d'étalonnage ou de détermination de limites de détection.

A partir des travaux reportés dans la littérature, il est extrêmement difficile de conclure sur l'**efficacité de la double impulsion laser**. C'est pourquoi il s'avère particulièrement important de clarifier ce point en développant les configurations les plus rencontrées dans le cadre des expériences de double impulsion : la **géométrie orthogonale** et la **géométrie colinéaire**.

A l'issue de l'étude bibliographique sur la technique de la double impulsion laser (à savoir fin 2002), la **géométrie orthogonale** a tout d'abord été adoptée parce que Stratis et al. [41] l'avaient mise en place avec succès. Elle permet d'effectuer des expériences de double impulsion basées sur le **reclaquage dans le plasma** et sur le **claquage atmosphérique de pré-ablation**. De plus, contrairement à la géométrie colinéaire, les processus d'ablation et de réexcitation par la deuxième impulsion sont dissociés dans la géométrie orthogonale, ce qui facilite l'explication des processus physiques intervenant dans cette configuration. Puis, dans un second temps, la **géométrie colinéaire** a été développée suite à l'acquisition d'un système « Twins » adaptable sur les deux lasers (à disposition à partir de mi-2003).

Afin de préciser l'efficacité de la double impulsion rigoureusement, la même démarche analytique est appliquée quelle que soit la géométrie des faisceaux laser. Pour chaque configuration, des **analyses temporelles** et des **analyses spectrales** sont tout d'abord menées avec différents détecteurs (spectromètre à géométrie Czerny-Turner, spectromètres à échelle). Les paramètres de résolution temporelle (durée entre les deux impulsions, délai de déclenchement de la caméra, largeur de la porte de mesure) sont optimisés dans un **but analytique**. Une **interprétation des résultats** d'un point de vue physique est également donnée pour apporter des éléments de compréhension sur les phénomènes mis en jeu. Suite à l'optimisation de la résolution temporelle, les **performances analytiques** sont caractérisées en simple et en double impulsion.

L'étude des différentes configurations est réalisée sur des **échantillons de référence en aluminium**. Elle a pour finalité la détermination de la configuration la plus appropriée pour le développement de la double impulsion laser. L'évaluation de l'efficacité de l'approche de la double impulsion est précisée dans le chapitre suivant (paragraphe II.3.3). Ensuite, la meilleure configuration est appliquée sur d'**autres matrices solides** (verres synthétiques, roches, aciers, chlorure de sodium). Le choix des matériaux est détaillé en section II.4.

Or, le G2R-CREGU a des besoins en matière d'analyses à l'échelle localisée par AL/SEO. Néanmoins, étant donnée la complexité liée à la mise en place des différentes configurations, il a été décidé d'introduire l'approche de la double impulsion dans le cadre d'**analyses globales en macro-ablation**. Cependant, les expériences sont menées en gardant à l'esprit la transposition possible de l'approche de la double impulsion en micro-AL/SEO.

Chapitre II. Conditions opératoires

II.1.Choix et caractéristiques des lasers

Le dispositif expérimental se compose de deux lasers Nd:YAG déclenchés (modèle Brilliant B, Quantel) dont la fréquence de tirs est de 10 Hz.

D'après les travaux de la littérature [11, 107, 108], plus le faisceau laser a une longueur d'onde élevée, plus le plasma produit peut absorber efficacement les photons du rayonnement laser et plus le plasma génère un effet d'écrantage du rayonnement laser important vis-à-vis de la surface de la cible. Par contre, plus la longueur d'onde du rayonnement laser est courte, plus l'écrantage plasma diminue et plus l'efficacité d'ablation augmente.

Le laser disponible au laboratoire dont la longueur d'onde serait la plus favorable à l'étape d'ablation émet à 266 nm (fréquence fondamentale quadruplée d'un laser Nd:YAG). Néanmoins, la gamme d'énergie accessible est alors relativement limitée (énergie laser inférieure à 110 mJ par impulsion). Par ailleurs, étant donnée la géométrie de collection de l'émission du plasma choisie (dans l'axe optique du faisceau d'ablation à travers un miroir dichroïque), l'émission du plasma serait alors très fortement coupée dans les longueurs d'onde de l'UV où se trouvent de nombreuses raies d'émission d'intérêt analytique, ce qui constitue également un véritable inconvénient.

➤ Quelle que soit la géométrie étudiée en double impulsion, **un laser émettant à 532 nm est choisi comme source d'ablation.**

En **géométrie orthogonale**, la **longueur d'onde du deuxième faisceau** sélectionnée est de **1064 nm**. Cette longueur d'onde est retenue afin de favoriser l'absorption du second faisceau par le premier plasma dans le cadre des expériences de reclaquage dans le plasma. Néanmoins, l'influence de la longueur d'onde du second faisceau (532 nm et 1064 nm) sera mentionnée dans le paragraphe III.1.1.6. En **géométrie colinéaire**, les deux faisceaux laser émettent un rayonnement de **même longueur d'onde à 532 nm** en raison du système optique mis en place (voir paragraphe II.2.2).

II.2. Système optique

Comme il a été indiqué dans le paragraphe I.3.5, nous avons décidé d'étudier la technique de la double impulsion à partir d'analyses globales en macro-ablation (cratères de diamètre de l'ordre de plusieurs centaines de μm). Une surface fraîche est utilisée pour chaque mesure. Avant de déclencher les enregistrements des spectres, 100 tirs laser sont systématiquement réalisés afin d'éliminer les couches éventuelles d'oxydes de la surface.

II.2.1. Géométrie orthogonale

Le dispositif expérimental utilisé en géométrie orthogonale est schématisé sur la Figure 22. En géométrie orthogonale, un laser émettant à 532 nm est choisi comme source d'ablation. L'énergie du faisceau d'ablation est fixée à 110 mJ par tir (durée d'impulsion de 9 ns). Le second laser, d'énergie 110 mJ par tir (durée d'impulsion de 9 ns), opère à 1064 nm. En géométrie orthogonale, les expériences de double impulsion sont effectuées avec des énergies laser de 110+110 mJ alors que les expériences de simple impulsion sont menées avec des énergies laser de 110 mJ.

Figure 22 : Schéma du dispositif expérimental utilisé en géométrie orthogonale.

Le faisceau d'ablation est dirigé perpendiculairement à la surface de la cible par des miroirs dichroïques réfléchissant, à 45°, la longueur d'onde du rayonnement laser (ici 532 nm). La focalisation du faisceau d'ablation sur la cible est assurée par une lentille de focale de 100 mm (c.f. Photographie 1).



Photographie 1 : Systèmes de focalisation en géométrie orthogonale.

Le second faisceau est dirigé orthogonalement par rapport au faisceau d'ablation à partir de deux prismes et d'une lentille de focalisation (voir Photographie 1). Des prismes sont utilisés préférentiellement à des miroirs dichroïques de manière à faciliter la modification de la longueur d'onde du faisceau laser (532 nm ou 1064 nm).

Pour les expériences de reclaquage dans le plasma, une lentille de focale de 300 mm est utilisée pour focaliser le deuxième faisceau dans le plasma. Après plusieurs essais, nous avons trouvé que l'optimisation du réglage du faisceau de reclaquage était plus aisée avec une lentille de grande focale (300 mm). Le faisceau qui induit l'étape de reclaquage est dirigé dans le plasma selon une incidence rasante. Des précautions ont été prises afin de s'assurer de l'absence d'ablation de la cible par le faisceau de reclaquage. La position de ce faisceau est ajustée en maximisant le signal des raies d'émission ioniques, qui étaient les plus sensibles à l'approche de la double impulsion. Au contraire, pour l'approche basée sur le claquage atmosphérique de pré-ablation, la focale de la lentille la plus appropriée a été déterminée à 100 mm. Une focale plus courte de 100 mm permet d'éviter les claquages potentiels dans l'air entre la lentille de focalisation et la cible. Le claquage atmosphérique de pré-ablation est alors produit quelques millimètres au dessus de la surface de l'échantillon.

En géométrie orthogonale, les expériences de simple impulsion sur les alliages d'aluminium avec une énergie d'ablation de 110 mJ (SP 110 mJ) se caractérisent par la formation de cratères d'approximativement 500 μm de diamètre, ce qui correspond à une irradiances laser de 6 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

II.2.2. Géométrie colinéaire

Le dispositif expérimental utilisé en géométrie colinéaire se compose toujours des deux mêmes lasers Nd:YAG. Un système (modèle Twins, Quantel), initialement conçu pour des études de Vélocimétrie par Images de Particules (PIV), a été choisi pour étudier la géométrie colinéaire (c.f. Photographie 2).

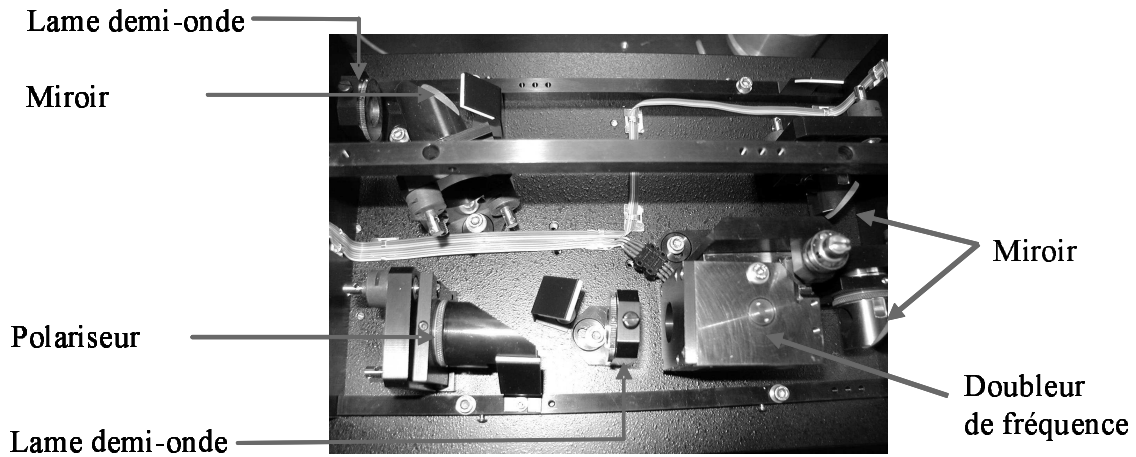
2 lasers Nd:YAG

Système « Twins »

Photographie 2 : Dispositif expérimental utilisé en géométrie colinéaire.

Outre sa mise en place relativement aisée, le système « Twins » donne la possibilité d'avoir une grande variété d'énergies disponibles pour chacun des deux lasers et de choisir librement la durée entre les deux impulsions. Récemment, ce type de système a d'ailleurs été introduit pour des expériences de double impulsion sur des liquides [100] et des laitons [109].

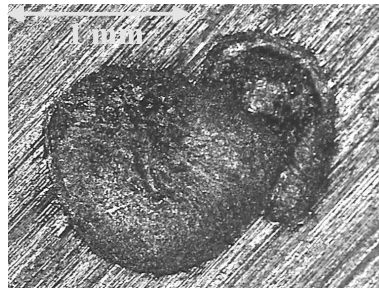
Avec le système « Twins », les deux faisceaux laser de longueur d'onde 532 nm sont alignés sur le même axe optique. Puis, en sortie du système, les deux faisceaux colinéaires sont focalisés sur la cible selon la même configuration qu'en géométrie orthogonale. Le système « Twins » qui garantit l'obtention de la colinéarité des deux faisceaux laser est illustré en Photographie 3. Il est constitué d'un polariseur, de deux lames demi-ondes et de trois miroirs. Le réglage du système est réalisé lorsque les impacts des deux faisceaux laser sont superposés en champ proche et en champ lointain.



Photographie 3 : Système « Twins ».

Au cours du réglage de la colinéarité, nous nous sommes aperçus qu'un des lasers avait un diamètre de faisceau plus grand (voir Photographie 4), ce qui génère une grande différence au niveau des signaux d'émission relatifs aux plasmas produits par chaque faisceau laser.

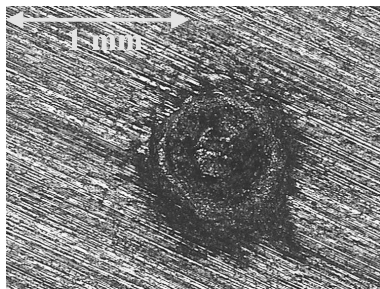
Impact obtenu
avec 10 tirs du Laser 2



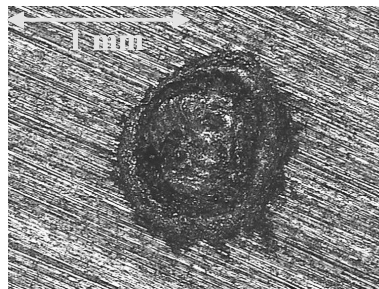
Impact obtenu
avec 10 tirs du Laser 1

Photographie 4 : Impacts obtenus au cours du réglage du système « Twins » (sans filtrage spatial).

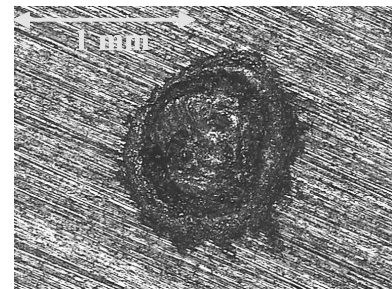
Pour minimiser la dissymétrie de taille entre les deux faisceaux, un filtrage spatial (trou de 6 mm) est introduit sur le chemin optique. La Photographie 5 et la Photographie 6 montrent les impacts obtenus avec chaque laser avec filtrage spatial. La Photographie 7 correspond à l'impact obtenu avec chaque laser après le réglage de la colinéarité et avec filtrage spatial. Le filtrage spatial induit une diminution de l'énergie laser d'environ un facteur 2.



Photographie 5 : Impact obtenu avec 10 tirs du Laser 1 (avec filtrage spatial).



Photographie 6 : Impact obtenu avec 10 tirs du Laser 2 avec filtrage spatial).



Photographie 7 : Impact obtenu avec 10 tirs de chaque laser avec filtrage spatial).

L'optimisation de la focalisation pour l'étape d'ablation (en terme de distance lentille-échantillon) se révèle primordiale. En accord avec Sattmann et al. [29], la distance lentille-échantillon optimale en double impulsion n'est pas la même que celle en simple impulsion.

En géométrie colinéaire, les premières expériences menées avec des énergies laser de 110+110 mJ se sont avérées particulièrement difficiles à mettre en œuvre en raison d'un creusement de la cible très rapide, d'éjections de matière et d'éclaboussures très importantes. Pour limiter ces phénomènes, nous avons décidé de mettre en place une lentille de focalisation de 250 mm (au lieu de 100 mm en géométrie orthogonale) et de diminuer l'énergie laser pour chaque impulsion. Après filtrage spatial, l'énergie de chaque faisceau laser est fixée à 55 mJ en géométrie colinéaire.

Par ailleurs, l'utilisation de la lentille de focalisation de 250 mm permet d'avoir une géométrie de collection de l'émission du plasma plus appropriée. Avec une lentille de reprise de 100 mm, le plasma est alors imagé selon un rapport 1/2,5 dans la fibre optique de diamètre de cœur de 1 mm. Selon Noll et al. [101], la taille du plasma produit en double impulsion augmenterait d'environ un facteur 3 en géométrie colinéaire. En considérant une taille de plasma de 1 mm en simple impulsion, le plasma créé en double impulsion aurait une taille d'environ 3 mm. Avec notre système optique qui réduit la taille du plasma d'un facteur 2,5, l'émission du plasma est quasiment imagée totalement dans la fibre optique. Néanmoins, nous avons vérifié que le changement de la focale de la lentille de focalisation n'introduisait pas de différences flagrantes concernant l'optimisation de la durée entre les deux impulsions.

Avec le dispositif expérimental décrit précédemment, les expériences de simple impulsion sur les alliages d'aluminium avec une énergie d'ablation de 55 mJ (SP 55 mJ) se caractérisent par la formation de cratères d'approximativement 1 mm de diamètre, ce qui correspond à une irradiances laser d'environ 1 GW.cm^{-2} .

II.3. Analyse de l'émission optique

Quelle que soit la géométrie des faisceaux laser développée en double impulsion, l'émission optique du plasma est reprise directement dans l'axe optique du faisceau d'ablation à travers le dernier miroir dichroïque. Une lentille de focale de 100 mm assure la collection de l'émission dans une fibre optique de 5 mètres de longueur (ouverture numérique : 0,22 et diamètre de cœur : 1 mm). En sortie de la fibre optique, l'émission du plasma est, soit imagée sur la fente d'entrée d'un spectromètre à géométrie Czerny-Turner, soit introduite directement à l'entrée d'un spectromètre à échelle.

II.3.1. Analyse temporelle

Les analyses temporelles sont réalisées à partir des profils temporels enregistrés avec un oscilloscope relié à un tube photomultiplicateur placé en sortie d'un monochromateur. Pour acquérir les profils temporels des raies d'émission, nous avons employé un spectromètre à géométrie Czerny-Turner (VM 510, 1 mètre de focale, Acton Research Corp.) muni d'un réseau de 2400 traits par mm (voir Photographie 8). La largeur de la fente d'entrée du détecteur est fixée à 100 μm et la hauteur de la fente est maximale. En sortie, le spectromètre à géométrie Czerny-Turner est équipé d'un tube photomultiplicateur (R928, Hamamatsu). Ce système de détection permet de mener des études sans résolution temporelle et d'obtenir les profils temporels réels des raies d'émission (voir Figure 6). L'analyse temporelle des profils fournit des résultats qualitatifs en double impulsion, notamment sur l'influence de la durée entre les deux impulsions. Par ailleurs, les profils temporels peuvent être comparés directement en simple et en double impulsion de manière à évaluer l'efficacité de la configuration développée en double impulsion.

Spectromètre à géométrie
Czerny-Turner

Tube photomultiplicateur



Caméra ICCD

Photographie 8 : Spectromètre à géométrie Czerny-Turner.

II.3.2. Analyse spectrale

Les analyses spectrales en AL/SEO impliquent l'acquisition de spectres avec une résolution temporelle afin d'améliorer le rapport (signal-fond)/fond des spectres (c.f. Figure 7 et Figure 21). Les études spectrales ont été effectuées, soit avec un spectromètre à géométrie Czerny-Turner (le même que pour les analyses temporelles), soit avec un spectromètre à échelle.

Les études résolues temporellement sont réalisées en contrôlant le délai de déclenchement de la caméra t_d , la largeur de la porte t_w , la durée entre les deux impulsions Δt à l'aide de générateurs de délais programmables (DG 535, Stanford Research System).

II.3.2.1. Spectromètre à géométrie Czerny-Turner

Le spectromètre à géométrie Czerny-Turner, utilisé pour les études temporelles, est également équipé d'une caméra ICCD sur une seconde sortie (I-MAX, Princeton Instruments Inc. Corp., 1024×256 pixels) (c.f. Photographie 8). Ce système de détection assure l'acquisition de spectres sur une fenêtre spectrale d'environ 8 nm, avec une résolution $\lambda/\Delta\lambda$ de 25000 (à 300 nm). A partir de ce détecteur, des spectres au tir-à-tir peuvent être visualisés en temps réel. C'est pourquoi un tel système est d'abord introduit dans le dispositif expérimental en vue de l'optimisation de la focalisation des faisceaux. Par ailleurs, ce spectromètre a été employé afin de mener les études spectrales concernant l'optimisation des paramètres temporels.

II.3.2.1.1. Choix des fenêtres spectrales

L'utilisation du spectromètre à géométrie Czerny-Turner muni de la caméra ICCD nécessite le choix de fenêtres spectrales sur lesquelles sont présentes des raies d'intérêt analytique en AL/SEO pour l'analyse d'alliages d'aluminium. Nous avons sélectionné une fenêtre spectrale centrée à 282 nm sur laquelle des raies d'émission neutres et ioniques peuvent être détectées. La fenêtre spectrale centrée à 282 nm est illustrée en Figure 23. Des raies ioniques de Mg II (279,55 nm et 280,27 nm) et d'Al II (281,62 nm) ainsi qu'une raie neutre de Mg I (285,21 nm) peuvent être identifiées. Cette fenêtre spectrale a d'ailleurs été étudiée dans les travaux de St-Onge et al. [28] portant sur le développement de la double impulsion en géométrie colinéaire sur des échantillons d'aluminium.

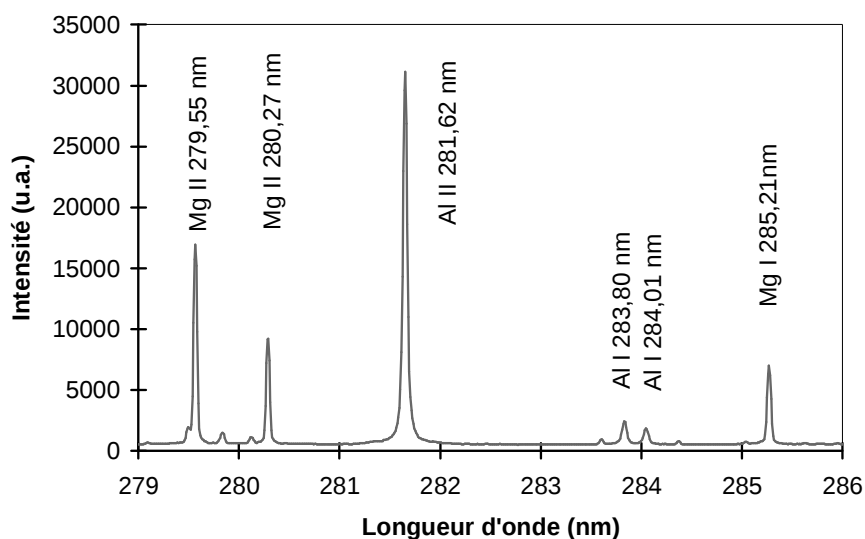


Figure 23 : Spectre obtenu en AL/SEO sur un alliage d'aluminium sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm.

II.3.2.1.2. Paramètres temporels

Une largeur de porte de mesure t_w de 4 μs est imposée pour l'optimisation. En simple impulsion, comme l'illustrent les spectres donnés en Figure 24, un délai de déclenchement de la caméra t_d de 3 μs assure le meilleur rapport (signal-fond)/fond pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm. Ces paramètres temporels seront imposés pour toutes les études spectrales menées avec le monochromateur.

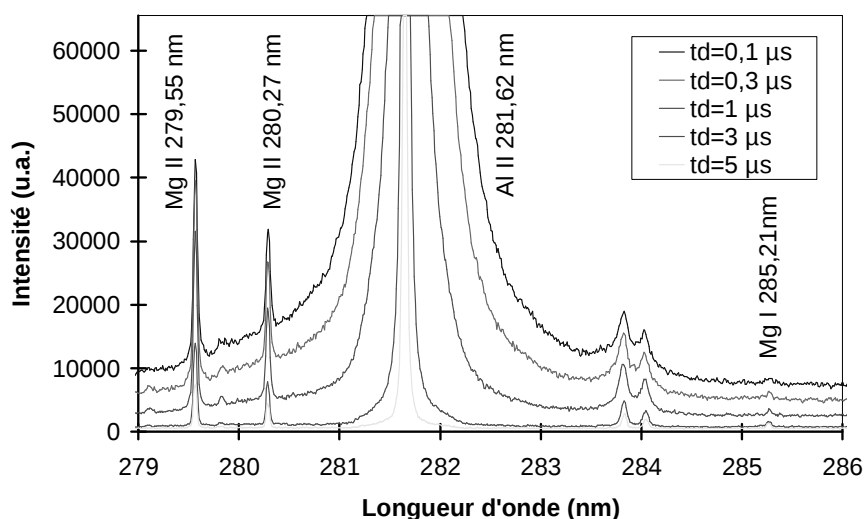


Figure 24 : Evolution des spectres centrés à 282 nm en simple impulsion en fonction du délai de déclenchement de la caméra.

II.3.2.2. Spectromètres à échelle

Contrairement au spectromètre à géométrie Czerny-Turner, un spectromètre à échelle couvre une large gamme spectrale de plusieurs centaines de nm.

Les travaux de Fichet et al. [7], de Detalle et al. [19] et de Haisch et al. [110] ont prouvé que l'utilisation de spectromètres à échelle représentait une voie prometteuse pour des analyses multiélémentaires en simultané. Pour nos travaux, deux spectromètres à échelle ont été employés : le spectromètre ESA 3000 et le spectromètre Mechelle 5000/ISTAR (c.f. Photographie 9 et Photographie 10).



Photographie 9 : Spectromètre à échelle ESA 3000.



Photographie 10 : Spectromètre à échelle Mechelle 5000/ISTAR.

II.3.2.2.1. Etendues spectrales

Le spectromètre à échelle (ESA 3000EV, LLA GmbH), couplé à une CCD intensifiée (KAF 1001, Kodak, 1024×1024 pixels), assure la détection simultanée de raies d'émission sur une étendue spectrale de 200 nm à 780 nm avec une résolution $\lambda/\Delta\lambda$ de 10000.

En exemple, la Figure 25 montre un spectre acquis avec ce spectromètre à échelle à partir d'un échantillon d'aluminium. Le spectromètre à échelle ESA 3000 possède une sensibilité accrue dans le domaine UV/visible. Ce détecteur a été plus particulièrement utilisé pour compléter et généraliser les données acquises avec le spectromètre à géométrie Czerny-Turner.

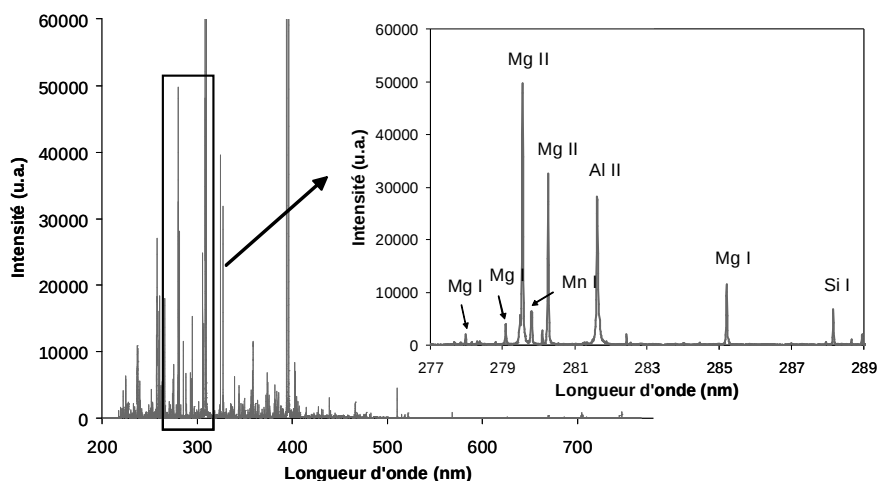


Figure 25 : Spectre obtenu en AL/SEO sur un échantillon d'aluminium avec le spectromètre à échelle ESA 3000.

L'étude de raies d'émission de longueur d'ondes supérieures à 800 nm (par exemple, pour des éléments dits exotiques, tels que les halogènes) a nécessité l'introduction du spectromètre Mechelle 5000/ISTAR [111] dans le dispositif expérimental. Ce spectromètre à échelle permet d'acquérir des spectres d'émission de 200 nm à 1000 nm avec une résolution d'environ $\lambda/\Delta\lambda$ de 5000. Il a été équipé de deux caméras ISTAR (GEN II, Andor, 1024×1024 pixels), l'une de plus grande sensibilité dans l'IR (GEN II WR) et l'autre dans l'UV (GEN II W). Cependant, l'acquisition de ce spectromètre par le laboratoire a eu lieu en fin de thèse, ce qui explique le peu de résultats obtenus avec ce système de détection.

II.3.2.2.2. Paramètres temporels

De même qu'avec le spectromètre à géométrie Czerny-Turner, une résolution temporelle est appliquée pour l'acquisition des spectres avec les spectromètres à échelle. Le choix des paramètres temporels avec de tels systèmes de détection s'avère crucial afin de ne pas saturer la CCD avec les raies de la matrice et de ne pas observer de raies dites fantômes et afin de détecter les raies d'émission des éléments en traces.

En comparaison à l'optique utilisée pour le spectromètre à géométrie Czerny-Turner, le couplage direct de la fibre optique sur la fente d'entrée du spectromètre à échelle induit une forte perte du signal analytique [15]. Une large porte de mesure de 30 μ s est donc imposée de manière à avoir des signaux pertinents quelles que soient les raies d'émission observées avec les spectromètres à échelle.

Stepputat et al. [35] et Asimellis et al. [112] ont également utilisé de telles valeurs de porte de mesure avec les spectromètres à échelle. En outre, les expériences menées en géométrie orthogonale sont acquises avec un délai de déclenchement de la caméra de 2 μ s. Par contre, le délai de déclenchement de la caméra est fixé à 1 μ s pour les études en géométrie colinéaire en raison de la baisse de l'énergie d'ablation utilisée (55 mJ au lieu de 110 mJ).

II.3.3. Exploitation des données

Les spectres sont traités avec des programmes développés par P. Fichet sous Visual Basic 6.0. Les résultats sont présentés selon le rapport de la surface de la raie obtenue en double impulsion (sur 3 pixels) sur la surface de la raie obtenue en simple impulsion où la surface de la raie désigne la différence (signal - fond sur 3 pixels), valeur nommée surface de la raie nette plus loin dans le texte.

Dans la littérature, les résultats obtenus en double impulsion sont difficilement comparables, notamment en raison d'un manque de précision dans la définition de la référence pour calculer les gains d'intensité. Quelle que soit la configuration développée en géométrie orthogonale dans la littérature (reclaquage dans le plasma ou claquage atmosphérique de pré-ablation), les intensités d'émission obtenues en double impulsion sont normalisées par rapport à celles mesurées avec une simple impulsion d'ablation. Ainsi, en géométrie orthogonale, les comparaisons entre les expériences de simple et de double impulsion ne se font pas à somme d'énergie laser constante. A l'opposé, dans les expériences de double impulsion en géométrie colinéaire, la comparaison des intensités d'émission est réalisée à somme d'énergie laser constante dans la littérature. Les signaux enregistrés en double impulsion sont normalisés par rapport à ceux obtenus en double impulsion avec une durée entre les deux impulsions nulle ($\Delta t = 0$ μ s) [28, 34] ou par rapport à ceux obtenus en simple impulsion avec des expériences de même somme d'énergie laser [103].

➤ Afin de clarifier le problème de normalisation des intensités obtenues en double impulsion, nous avons choisi comme **référence l'intensité mesurée en simple impulsion relative à l'étape d'ablation** (expérience d'AL/SEO en simple impulsion).

La même normalisation des signaux d'émission a été appliquée quelle que soit la géométrie des faisceaux laser choisie. Toutes les données obtenues en double impulsion, par exemple avec une énergie 110+110 mJ, sont comparées à celles obtenues en simple impulsion avec une énergie de 110 mJ (notées SP 110 mJ). Les résultats sont présentés selon le rapport de la surface de la raie nette obtenue en double impulsion sur la surface de la raie nette obtenue en simple impulsion, dénommé par « **gain d'intensité** » sur les figures du manuscrit.

II.4. Choix des matériaux

Dans la configuration du claquage atmosphérique de pré-ablation, Stratis et al. [41] ont comparé l'efficacité de la technique de la double impulsion sur deux matrices différentes, des verres et des métaux. Dans les mêmes conditions expérimentales, ils ont noté un meilleur accroissement des signaux d'émission pour le titane, l'aluminium et le fer contenus dans des verres en comparaison aux métaux. Cependant, seule cette équipe s'est penchée sur les effets de matrice en AL/SEO avec l'approche de la double impulsion.

Comme il a été souligné au paragraphe I.2.4.4, l'AL/SEO peut être affectée par des effets de matrice. Pour une même concentration en élément, les intensités d'émission dépendent de la nature de l'échantillon irradié. **On peut donc supposer que l'approche de la double impulsion laser est sensible à la nature de la cible étudiée et que son efficacité dépend des matériaux.** Ainsi, les paramètres appliqués en double impulsion, tels que la durée entre les deux impulsions ou l'énergie laser, devront être optimisés en fonction de la matrice analysée. Il paraît particulièrement intéressant d'étudier ce point, notamment pour mieux comprendre les différents gains d'intensité mentionnés dans la littérature pour différentes matrices solides dans le cadre de la technique de la double impulsion laser.

Dans la littérature, les expériences de double impulsion ont été majoritairement menées sur des échantillons métalliques (aluminium, acier, laiton). Or, le laboratoire est particulièrement bien doté en échantillons d'aluminium contenant de nombreux éléments dans des gammes de concentrations variées (traces et mineurs). Une étude de faisabilité en terme de performances analytiques a d'ailleurs été réalisée dans le laboratoire sur ces échantillons [60].

Par conséquent, dans un premier temps, nous avons choisi comme **matrice de référence des cibles en aluminium** afin d'étudier la technique de la double impulsion laser. Dans un second temps, la technique de la double impulsion laser a été appliquée sur d'**autres types de matériaux solides** pour déterminer précisément le comportement de différents échantillons vis-à-vis de la technique de la double impulsion laser (verres synthétiques, roches, aciers, chlorure de sodium).

Les compositions chimiques (en pourcentages massiques) des échantillons d'aluminium, de verres synthétiques, de roches, d'acier sont respectivement données dans les tableaux suivants (*Tableau 11 à Tableau 13*).

Les cibles en aluminium sont des échantillons de référence certifiés par Péchiney.

Tableau 11 : Compositions chimiques des échantillons d'aluminium utilisés.

%	Be	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Ti	Zn
1043		0,0061	0	0,012	0,84	0,217	0,0193	5,03	0,0425	0,0315
10832	0,0013	1,55	0,143	0,127	2,8	0,023	0,002	0,09	0,014	7,65
1240		0,203	0,0818	0,0043	0,0104	1,445	0,0203	0,005	0,1055	0,0515
1243		0,0049	0,0016	0,267	0,0007	0,629	0,0504	0,088	0,0076	0,009
253	0,0014	0,009	0,255	0,079	1,01	0,058	0,0122	0,112	0,0078	6
266		4,88	0,003	0,524	0,185	0,395	0,0032	0,516	0,0275	0,0585
268	0,0021	3,65	0,0099	0,003	0,398	0,0003	0,0495	0,005	0,231	0,001
358		0,065	0,0023	0,558	0,208	0,108	0,0575	1,1	0,166	
6009		0,035	0,0117	0,592	0,434	0,152	0,049	7,95	0,0845	0,033
6014		0,195	0,0115	1,58	0,0442	0,28	0,0046	0,94	0,142	0,0107
6037	0,00224	0,153	0,0444	0,111	2,93	0,89	0,0025	0,173	0,1075	0,0596
6039	0,0054	0,101	0,253	0,556	3,74	0,042	0,079	0,372	0,124	0,0122
6043	0,0008	0,24	0,0026	0,242	5,93	0,156	0,0484	0,084	0,0237	0,104
6044	0,00075	0,2369	0,0024	0,2369	5,72	0,167	0,0509	0,101	0,0221	0,1131
9147	0,013	3,23	0,033	1,3	1,18	0,0415	0,57	0,05	0,0245	0,1525
9201		0,000035	0,000008	0,00005	0,00005	0,000004		<0,0005	0,00002	0,000033
9202		0,00098	0,0005	0,0040	0,00088	0,00046		0,0039	0,00018	0,00031
9203		0,0039	0	0,0013	0,0004	0,000014		0,0011	0,00045	0,001
9204		0,00984	0,0021	0,00889	0,00154	0,00154		0,0097	0,0034	0,00434
9205		0,0312	0,005	0,0289	0,0048	0,00495		0,0285	0,0081	0,00993
9531		0,97	0	0,722	0,84	0,006	1,01	13,63	0,007	0,238
9902	0,0073	0,3929	0,3533	0,453	1,42	0,302	0,098	1,525	0,0686	0,0125

Les verres synthétiques ont été achetés chez St-Gobain.

Tableau 12 : Compositions chimiques des échantillons de verres utilisés.

%	O	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
5048	46,78	33,87	0,05	0,74	0,08	0,01	2,77	4,86	10,20	0,17
5132	46,22	32,95	0,01	0,50	0,24	0,01	2,35	7,04	10,31	0,17

Les roches utilisées (obsidienne et trachyandésite) font partie des échantillons testés au CEA dans le cadre du projet ChemCam pour la mission Mars Science Laboratory [113]. L'obsidienne est un verre naturel homogène riche en silicium (provenant de Little Glass Mountain (USA)) alors que la trachyandésite est une roche non vitreuse de composition intermédiaire en silicium (provenant du Massif de l'Estérel (France)) (c.f. Photographie 11 et Photographie 12).

Tableau 13 : Compositions chimiques des échantillons de roches utilisés.

%	O	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	Sr (µg/g)	Ba (µg/g)
Obsidienne	46,51	32,89	0,13	7,12	1,30	0,03	0,18	0,89	3,04	3,60	0,01	103	796
Trachy-andésite	48,08	25,72	1,03	7,84	6,41	0,07	3,96	0,58	3,35	2,57	0,16	101	437



Photographie 11 : Échantillon d'obsidienne.



Photographie 12 : Échantillon de trachyandésite.

Les échantillons 1651, 1764, 1765 sont des aciers certifiés par le NBS (National Bureau of Standards). Les cibles en acier numérotées SIMR sont des matériaux de référence certifiés par le SIMR (Swedish Institute for Metals Research).

Tableau 14 : Compositions chimiques des échantillons d'aciers utilisés.

%	Cu	Cr	Mn	Ni	Fe	Si
1651	0,34	0,30	1,03	0,28	97,1	0,44
1764	0,51	1,48	1,21	0,20	95,2	0,057
1765	0,0013	0,05	0,14	0,15	99,6	0,004
SIMR 1	1,11	0,775	2,11	3,22	92,7	
SIMR 2	1,57	2,27	2,89	0,55	92,6	
SIMR 3	2,12	2,7	0,57	1,02	93,5	
SIMR 4	2,58	0,60	0,96	1,52	94,3	
SIMR 5	3,04	0,95	1,48	2,09	92,4	
SIMR 6	0,66	1,38	1,95	2,51	93,4	

Chapitre III. Etude de la technique
de la double impulsion laser
en AL/SEO sur des échantillons
d'aluminium

Dans le cadre de l'étude de la technique de la double impulsion laser en AL/SEO, la géométrie orthogonale et la géométrie colinéaire ont été développées à partir d'analyses globales sur des échantillons de référence en aluminium. Les résultats obtenus ont fait l'objet de trois publications acceptées dans Spectrochimica Acta Part B [84, 85, 114] (c.f. Annexes).

III.1. Géométrie orthogonale

III.1.1. Reclaquage dans le plasma

Comme il a été précisé précédemment au paragraphe I.3.5, la géométrie orthogonale a fait l'objet des premières expériences de double impulsion. Le schéma basé sur le reclaquage dans le plasma (noté RS) a tout d'abord été étudié. Cette approche vise à réchauffer le plasma créé par la première impulsion et à réexciter ainsi les espèces présentes dans le plasma.

III.1.1.1. Analyse temporelle

Avant d'effectuer des analyses spectrales résolues temporellement, des analyses temporelles sont menées à partir du spectromètre à géométrie Czerny-Turner équipé du tube photomultiplicateur. Le but de l'étude consiste à comparer la forme des profils temporels de raies d'émission entre les expériences de simple impulsion d'énergie 110 mJ (SP 110 mJ) et celles de double impulsion d'énergie 110+110 mJ (RS 110+110 mJ). Après quelques essais, une durée entre les deux impulsions de 200 ns a semblé intéressante pour l'observation des raies d'émission en double impulsion.

La Figure 26 et la Figure 27 présentent la tension brute mesurée en sortie du tube photomultiplicateur en fonction du temps (à partir de la première impulsion relative à l'étape d'ablation) respectivement pour les raies de Mg II (280,27 nm) et de Mg I (285,21 nm). La Figure 28 correspond à des zooms des profils temporels des mêmes raies d'émission.

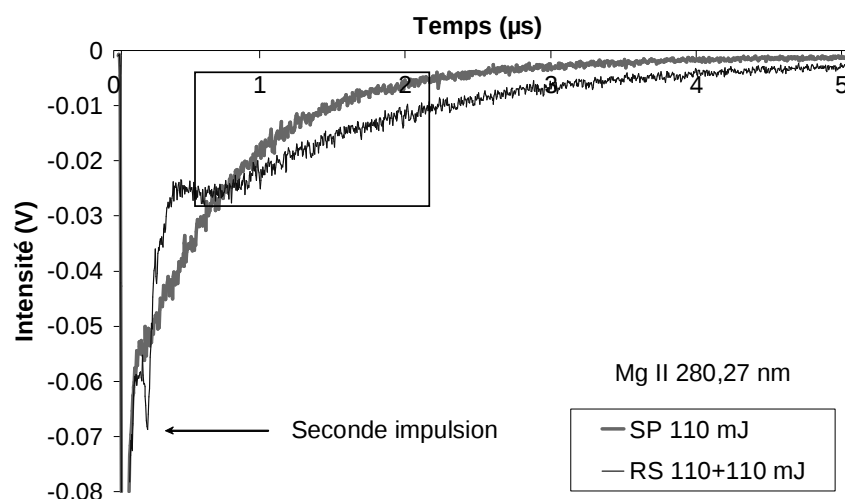


Figure 26 : Profils temporels de la raie de Mg II (280,27 nm) en simple et en double impulsion (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage pour chaque impulsion : 110 mJ).

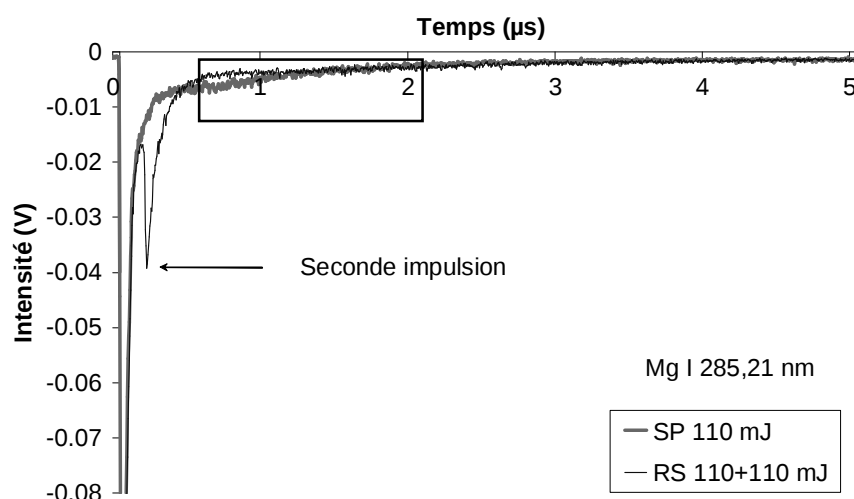


Figure 27 : Profils temporels de la raie de Mg I (285,21 nm) en simple et en double impulsion (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage pour chaque impulsion : 110 mJ).

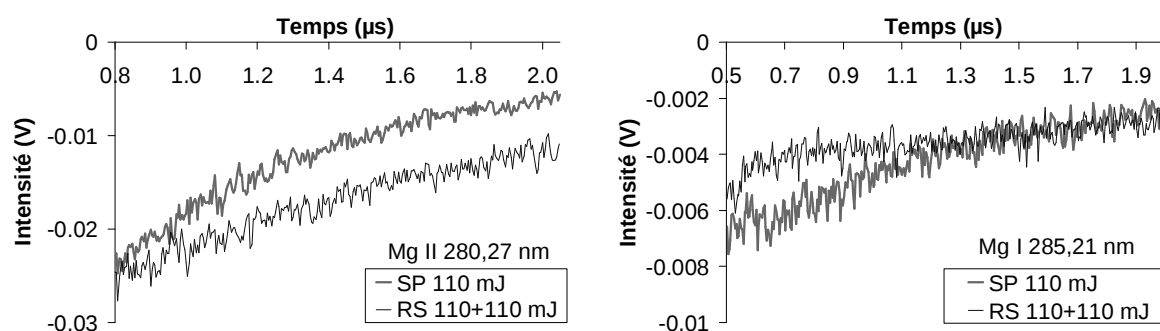


Figure 28 : Zooms des profils temporels des raies de Mg II (280,27 nm) et de Mg I (285,21 nm) en simple et en double impulsion.

Pour les expériences de simple impulsion (SP 110 mJ), le profil temporel d'une raie d'émission peut être considéré comme la superposition du signal relatif au fond continu et du signal provenant de la raie d'émission [24, 29]. Pour les expériences de reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ), jusqu'à la seconde impulsion, le signal du fond continu se superpose logiquement à celui obtenu en simple impulsion.

Le déclenchement de la seconde impulsion relative au reclaquage dans le plasma induit une réaugmentation du fond continu, puis le signal d'émission de la raie peut être mesuré. Comme l'illustrent les zooms des profils temporels sur la Figure 28, avec le schéma du reclaquage dans le plasma, une hausse de l'intensité de la raie de Mg II (280,27 nm) est observée pour des temps supérieurs à 800 ns alors qu'une diminution de l'émission de la raie de Mg I (285,21 nm) est obtenue pour des temps supérieurs à 500 ns.

III.1.1.2. Analyse spectrale

III.1.1.2.1. Influence de la durée entre les deux impulsions Δt

Comme nous l'avons souligné dans la partie bibliographique, la durée entre les deux impulsions Δt constitue un paramètre clé à optimiser dans les expériences de double impulsion. Pour les expériences de double impulsion, les spectres sont enregistrés à partir de la seconde impulsion relative à l'étape de reclaquage dans le plasma.

III.1.1.2.1.1. Spectromètre à géométrie Czerny-Turner

Le spectromètre à géométrie Czerny-Turner est utilisé pour les expériences préliminaires concernant l'optimisation de la durée entre les deux impulsions. Avec ce détecteur, les études sont menées sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (de largeur spectrale de 8 nm) avec une largeur de porte de 4 μ s et avec un délai de déclenchement de la caméra de 3 μ s (voir paragraphe II.3.2.1).

La Figure 29 donne les spectres acquis à partir du monochromateur en simple et en double impulsion (avec une durée entre les deux impulsions de 200 ns).

Comme le montre la Figure 29, pour un même délai de déclenchement de la caméra t_d , de fortes augmentations des intensités d'émission des raies ioniques de Mg II (279,55 nm et 280,27 nm) et d'Al II (281,62 nm) peuvent être notées alors que l'intensité d'émission de la raie neutre de Mg I (285,21 nm) décroît avec l'approche du reclaquage dans le plasma. Les résultats qualitatifs obtenus à partir de la fenêtre spectrale centrée à 282 nm sont en accord avec l'analyse temporelle décrite au paragraphe précédent III.1.1.1.

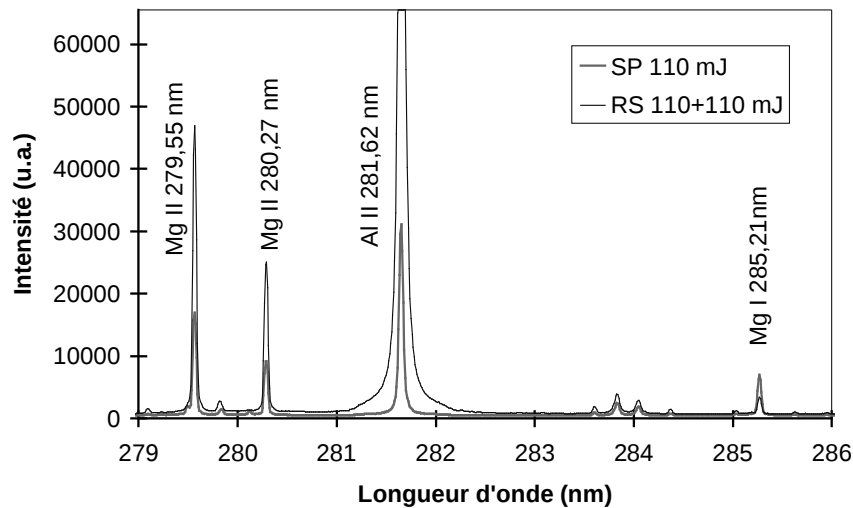


Figure 29 : Spectres obtenus sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm en simple et en double impulsion (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage pour chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra : 3 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s).

L'influence de la durée entre les deux impulsions a été étudiée sur les intensités d'émission des raies de Mg II (279,55 nm et 280,27 nm) et Mg I (285,21 nm). La Figure 30 représente les gains d'intensité induits par les expériences de double impulsion (RS 110+110 mJ) par rapport aux expériences de simple impulsion (SP 110 mJ) en fonction de la durée entre les deux impulsions Δt .

Dans l'approche basée sur le reclaquage dans le plasma, les variations des intensités des raies d'émission de Mg II et de Mg I sont opposées. Les intensités des deux raies d'émission de Mg II (279,55 nm et 280,27 nm) suivent le même profil en fonction de la durée entre les deux impulsions Δt . Elles atteignent un maximum pour une durée entre les deux impulsions Δt de 200 ns. Au contraire, l'intensité de la raie d'émission de Mg I (285,21 nm) passe par un minimum. Elle diminue d'environ un facteur 2 pour la même valeur de Δt à 200 ns. On peut noter que les incertitudes sur les mesures des intensités d'émission sont du même ordre de grandeur en simple et en double impulsion (environ 10 %).

Aucun maximum n'est observé pour des durées entre les deux impulsions Δt plus élevées. Par ailleurs, on constate même une forte baisse des intensités des raies d'émission de Mg II pour une durée entre les deux impulsions de 2000 ns.

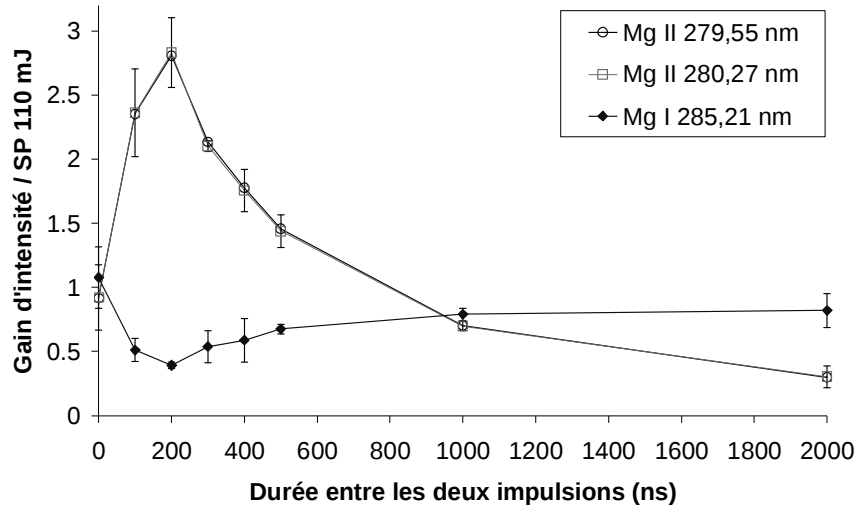


Figure 30 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage pour chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 3 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s).

➤ A partir des analyses spectrales réalisées sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm, la **durée optimale entre les deux impulsions Δt** est déterminée à **200 ns**. Pour cette valeur de Δt , les expériences de **reclaquage dans le plasma** induisent des augmentations d'intensité pour les raies d'émission ioniques et des diminutions d'intensité des raies d'émission neutres observées.

III.1.1.2.1.2. Spectromètre à échelle

Pour généraliser les données précédemment obtenues avec le spectromètre à géométrie Czerny-Turner, le spectromètre à échelle ESA 3000, qui permet la détection simultanée de raies d'émission de 200 nm à 780 nm, est utilisé. Les spectres sont acquis à un délai de déclenchement de la caméra t_d de 2 μ s avec une porte de largeur t_w de 30 μ s (voir paragraphe II.3.2.2).

La Figure 31 montre l'optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour une sélection de raies d'émission. L'étude confirme la différence de comportements entre les raies d'émission ioniques et neutres lors de la variation de la durée entre les deux impulsions Δt .

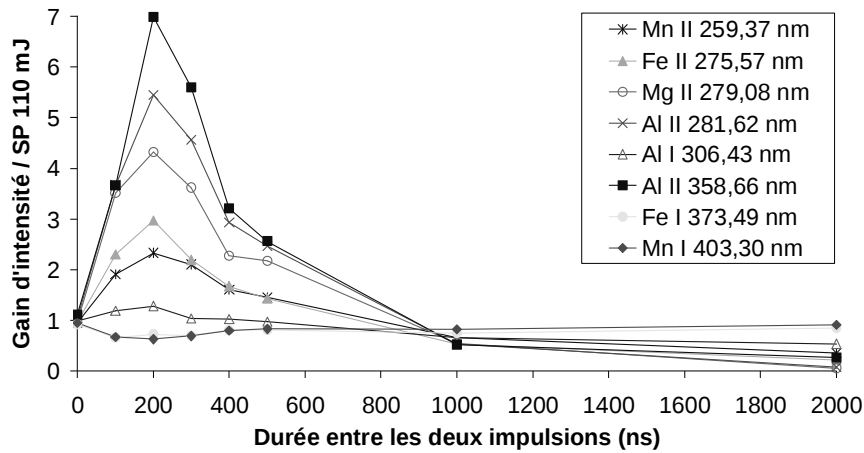


Figure 31 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour le schéma de reclaquage dans le plasma (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage pour chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

Pour toutes les raies d'émission ioniques, la durée optimale entre les deux impulsions Δt se situe à 200 ns. Par contre, comme le met en évidence la Figure 31, les raies d'émission neutres se comportent différemment : deux types de raies d'émission neutres peuvent être repérés. Pour les raies d'émission neutres de niveaux d'énergie de départ relativement bas, par exemple Mn I (403,30 nm - niveau d'énergie de départ de 3,1 eV [63]) ou comme Mg I (285,21 nm - niveau d'énergie de départ de 4,4 eV [63]), les intensités d'émission passent par un minimum pour une durée entre les deux impulsions Δt de 200 ns. Par contre, les raies d'émission neutres possédant des niveaux d'énergie de départ élevés, comme Al I (306,43 nm - niveau d'énergie de départ de 7,7 eV [63]), ont un profil similaire à celui des raies d'émission ioniques. Un maximum d'intensité est ainsi observé pour une durée entre les deux impulsions Δt de 200 ns, cependant les gains mesurés sont relativement faibles.

Les augmentations d'intensité les plus fortes sont enregistrées pour des raies d'émission ioniques. Pour le même délai de déclenchement de 2 μ s, en comparaison aux expériences de simple impulsion (SP 110 mJ), la hausse maximale d'intensité est d'environ un facteur 7 pour la raie d'Al II (358,66 nm) pour le schéma du reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ).

Les résultats obtenus avec le spectromètre à échelle généralisent à d'autres raies d'émission les données acquises avec le spectromètre à géométrie Czerny-Turner. Ainsi, les **gains d'intensité** induits par le schéma du reclaquage dans le plasma **dépendent du niveau d'énergie de départ des raies d'émission**. Par ailleurs, cette étude explique le même comportement des raies de Mg II (279,55 nm et 280,27 nm) décrit au paragraphe III.1.1.2.1.1. En effet, ces deux raies de Mg II ont pour niveau d'arrivée le niveau fondamental et ont des niveaux d'énergie de départ quasi-identiques [63].

➤ Dans le cadre du **reclaquage dans le plasma**, les intensités d'émission de toutes les **raies ioniques** et des **raies neutres de niveaux d'énergie de départ élevés** atteignent une **valeur maximale pour une durée entre les deux impulsions Δt de 200 ns**. Les **raies neutres de bas niveaux d'énergie de départ** passent alors par un **minimum** d'émission.

Par la suite, la durée entre les deux impulsions Δt est fixée à la valeur optimale de 200 ns.

III.1.1.2.2. Influence du délai de déclenchement de la caméra t_d

L'influence du délai de déclenchement de la caméra t_d est examinée avec le spectromètre à géométrie Czerny-Turner pour étudier l'évolution temporelle de l'émission du fond continu dans le cadre du reclaquage dans le plasma. La Figure 32 donne les variations d'intensité d'émission du fond continu en fonction du délai de déclenchement de la caméra t_d . Le gain d'intensité est défini comme le rapport de la valeur obtenue pour les expériences de reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ) par rapport à celle mesurée pour les expériences de simple impulsion (SP 110 mJ) pour le **même délai de déclenchement de la caméra t_d** .

Le schéma du reclaquage dans le plasma n'entraîne pas une augmentation de l'émission du fond continu pour des délais de déclenchement de la caméra t_d courts. Mais, une décroissance plus lente du fond continu est observée en double impulsion. Par conséquent, il est primordial de soustraire l'émission du fond continu à l'émission des raies afin de comparer les résultats en simple et en double impulsion.

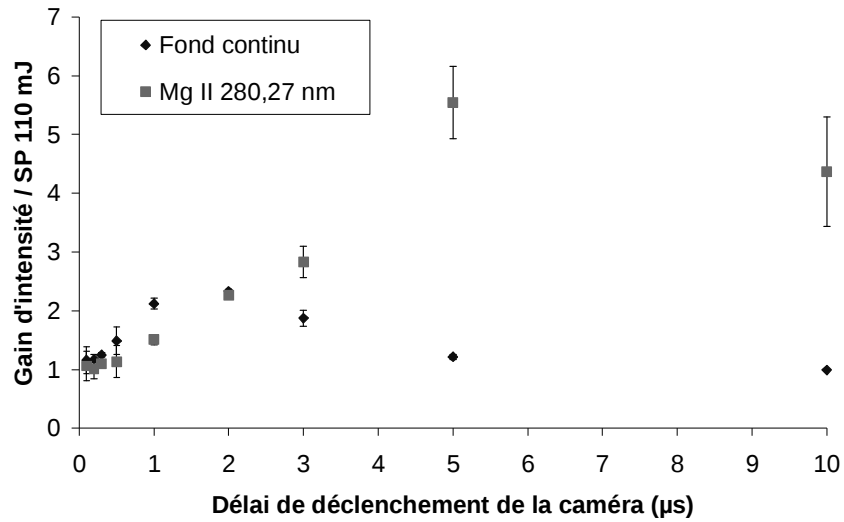


Figure 32 : Evolution temporelle de l'émission du fond continu et de la raie de Mg II (280,27 nm) (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage pour chaque impulsion : 110 mJ ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μs ; durée entre les deux impulsions Δt : 200 ns).

L'évolution temporelle de la raie d'émission de Mg II (280,27 nm) est également présentée sur la Figure 32. Pour des délais de déclenchement de la caméra t_d courts (inférieurs à 0,5 μs), le rapport des intensités est proche de 1 : le schéma du reclaquage dans le plasma ne modifie pas l'intensité d'émission de Mg II (280,27 nm). Par contre, pour des délais de déclenchement de la caméra t_d plus élevés, l'intensité d'émission de la raie Mg II (280,27 nm) augmente en double impulsion et elle est prolongée en comparaison aux expériences de simple impulsion (SP 110 mJ). Pour un délai de déclenchement de la caméra t_d de 10 μs, l'apport de l'approche du reclaquage dans le plasma s'amenuise. Ces résultats sont cohérents avec les profils temporels de Mg II établis avec le tube photomultiplicateur qui ont mis en évidence une hausse de l'intensité pour des temps supérieurs t_d à 800 ns. L'augmentation d'émission la plus forte est observée dans le cadre du reclaquage dans le plasma pour un délai de déclenchement de la caméra t_d de 5 μs. Cependant, cette augmentation maximale n'est pas obtenue dans des conditions optimales d'analyses. Sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm, l'optimum du signal est en effet déterminé en simple impulsion pour un délai de déclenchement de la caméra t_d de 3 μs et non de 5 μs.

Les intensités d'émission mesurées en double impulsion doivent toujours être comparées aux signaux optimaux en simple impulsion, ce qui a été peu souligné dans la plupart des publications portant sur la technique de la double impulsion dans les différentes géométries des faisceaux laser [33, 91, 99].

➤ Cette étude montre l'importance du délai de déclenchement de la caméra t_d pour évaluer l'efficacité du schéma basé sur le reclaquage dans le plasma. Les résultats dépendent du délai de déclenchement de la caméra t_d . **Dans les expériences de reclaquage dans le plasma, des augmentations absolues ne peuvent pas être annoncées indépendamment du délai de déclenchement de la caméra t_d .**

III.1.1.3. Interprétation des résultats

A partir des résultats exposés dans les sections précédentes, une interprétation théorique est proposée à partir d'une explication sur l'influence de la durée entre les deux impulsions. L'importance des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission est expliquée à partir d'une corrélation établie avec les gains d'intensité mais aussi à partir de la méthode de Saha-Boltzmann et du modèle physique développés respectivement dans les paragraphes I.2.2.2 et I.2.5.3.2.2.

III.1.1.3.1. Influence de la durée entre les deux impulsions

L'étude sur l'influence de la durée entre les deux impulsions Δt a mis en évidence une valeur optimale de Δt à 200 ns. La valeur optimale de la durée entre les deux impulsions déterminée ici ne peut pas être comparée à celle donnée par Uebbing et al. [91] (voir **Tableau 8**). Même si les travaux de Uebbing et al. [91] ont été réalisés selon la même approche du reclaquage dans le plasma, ils ont été entrepris sous pression réduite dans une atmosphère d'Ar. Or, les caractéristiques du plasma (en terme de durée de vie, de taille du plasma) produit dans de telles conditions diffèrent significativement de celles obtenues sous pression atmosphérique dans l'air [15, 24]. Par ailleurs, à pression atmosphérique dans l'air, Stratis et al. [95] n'ont probablement pas mesuré de gain d'intensité pendant leurs expériences de reclaquage dans le plasma parce qu'ils ont fait varier la durée entre les deux impulsions entre 1 μ s et 20 μ s.

Nos expériences de reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale se caractérisent par une durée optimale entre les deux impulsions de 200 ns. A partir de travaux récemment publiés dans la littérature [115], des hypothèses peuvent être émises pour interpréter l'efficacité du reclaquage dans le plasma pour une durée entre les deux impulsions de 200 ns.

Hohreiter et al. [115] ont réalisé, en géométrie orthogonale, des mesures en fonction du temps sur la transmission d'un faisceau laser émettant à 532 nm et à 1064 nm à travers un plasma formé à partir d'un faisceau laser de longueur d'onde 1064 nm. Ils ont montré que l'absorptivité du plasma diminuait de manière très prononcée 500 ns après la formation du plasma, ce qui rend alors le plasma préexistant essentiellement transparent vis-à-vis de la radiation laser incidente (c.f. Figure 33).

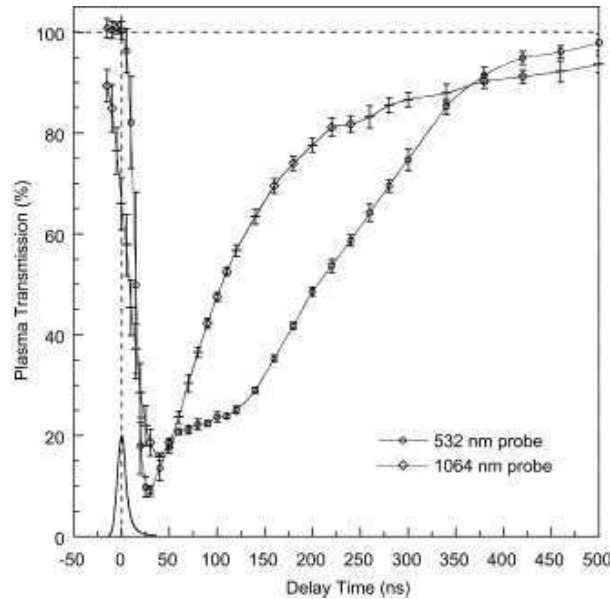


Figure 33 : Transmission d'un plasma en fonction du temps [115].

Burakov et al. [103] ont modélisé l'évolution du coefficient d'absorption d'un plasma produit à partir d'un faisceau laser de longueur d'onde de 532 nm en fonction du temps. Pour cela, ils ont pris en compte les mécanismes par lesquels le plasma peut absorber un rayonnement laser : l'effet Bremsstrahlung Inverse (basé sur l'absorption du rayonnement laser par collisions électrons-atomes et électrons-ions) et l'ionisation multiphotonique (voir paragraphe I.2.1.1). Leurs calculs sont en adéquation avec leurs mesures expérimentales et celles de Hohreiter et al. [115]. Ils ont confirmé que la durée, pendant laquelle la capacité d'absorption d'un plasma était significative, n'excède pas 1 μ s.

Detalle et al. [19] ont également montré que la densité électronique diminuait notablement après 1 μ s, ce qui corrobore l'inefficacité de l'effet Bremsstrahlung Inverse pour des durées entre les deux impulsions élevées.

➤ Dans les expériences de **reclaquage dans le plasma**, le **plasma préexistant peut absorber l'énergie de la seconde impulsion pour de courtes durées entre les deux impulsions**, d'où l'efficacité de cette approche pour une durée entre les deux impulsions de 200 ns. Par contre, le **plasma devient transparent vis-à-vis de la seconde impulsion pour des délais supérieurs à 1 μ s**, ce qui explique l'absence de gain d'intensité avec le schéma du reclaquage du plasma pour des durées entre les deux impulsions élevées.

III.1.1.3.2. Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains obtenus en double impulsion

Les études précédemment décrites ont révélé l'importance des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission dans le cadre du schéma du reclaquage dans le plasma. Afin de confirmer l'influence de ce paramètre physique, les gains d'intensité obtenus par rapport aux expériences de simple impulsion (SP 110 mJ) sont représentés en fonction des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission sur la Figure 34. Les hausses d'intensité sont données pour des raies non auto-absorbées correspondant à des concentrations en éléments inférieures à 0,1 % sauf pour l'aluminium.

Ce travail a été effectué avec le spectromètre à échelle (dans les mêmes conditions que dans le paragraphe III.1.1.2.1.2) pour des expériences de reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns) et de simple impulsion (SP 220 mJ) de manière à comparer les résultats à somme d'énergie laser constante.

Les données sont aussi détaillées respectivement pour des raies d'émission neutres et ioniques dans le **Tableau 15** qui inclut les niveaux d'énergie de départ E_k^* .

La même hypothèse que dans les travaux de Yalçın et al. [21] et d'Aguilera et al. [22] a été émise (voir paragraphe I.2.2.2).

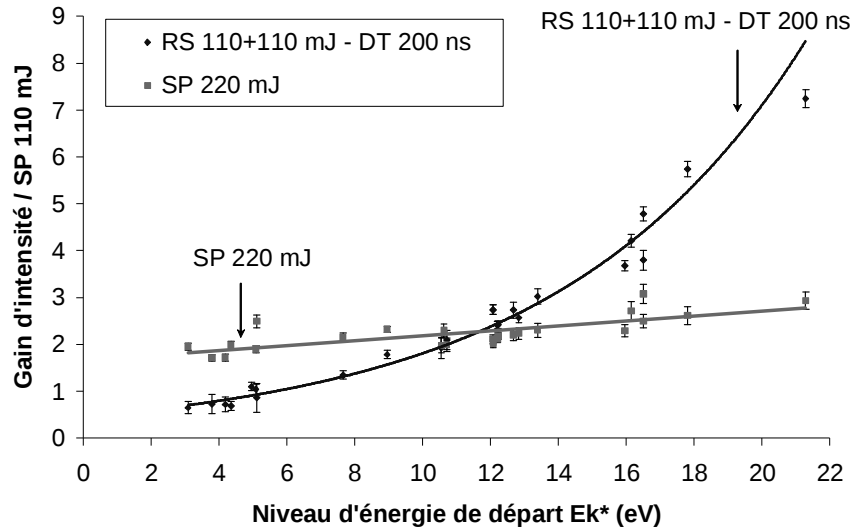


Figure 34 : Gain d'intensité obtenu en simple impulsion (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 220 mJ) et en double impulsion (énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage pour chaque impulsion : 110 mJ) en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission (délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

Tableau 15 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre du schéma du reclaquage dans le plasma avec une durée entre les deux impulsions de 200 ns (RS 110+110 mJ - Δt = 200 ns) pour une sélection de raies d'émission [85].

Raie	Niveau d'énergie de départ E_k^* (eV)	Gain d'intensité / SP 110 mJ
Mn I 403,30 nm	3,08	$0,6 \pm 0,1$
Cu I 327,39 nm	3,82	$0,7 \pm 0,2$
Fe I 373,48 nm	4,18	$0,7 \pm 0,2$
Mg I 285,21 nm	4,35	$0,7 \pm 0,1$
Al I 306,43 nm	7,65	$1,3 \pm 0,1$
Al I 232,15 nm	8,95	$1,8 \pm 0,1$
Ti II 323,45 nm	10,72	$2,1 \pm 0,2$
Mg II 280,27 nm	12,07	$2,7 \pm 0,1$
Fe II 275,57 nm	13,38	$3,0 \pm 0,2$
Mg II 279,08 nm	16,51	$4,8 \pm 0,2$
Al II 281,62 nm	17,80	$5,7 \pm 0,2$
Al II 358,66 nm	21,28	$7,2 \pm 0,2$

Une corrélation entre les niveaux d'énergie de départ et les gains d'intensité observés en double impulsion (RS 110+110 mJ - Δt = 200 ns) peut être établie quel que soit l'élément étudié : **les augmentations des intensités d'émission sont d'autant plus fortes que les niveaux d'énergie de départ E_k^* des raies d'émission sont élevés.**

En comparaison aux expériences de simple impulsion (SP 110 mJ), seules les raies de niveaux d'énergie de départ E_k^* supérieurs à 8 eV voient augmenter leurs intensités d'émission alors que les intensités des raies d'émission de bas niveaux d'énergie de départ diminuent dans le cadre du reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns).

Au contraire, augmenter l'énergie d'ablation de 110 mJ à 220 mJ en simple impulsion entraîne une hausse de l'intensité d'environ un facteur 2 quasiment pour toutes les raies d'émission (voir paragraphe I.2.5.3.1). La corrélation entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission est moins prononcée en simple impulsion.

En conséquence, les expériences de reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns) produisent une augmentation des intensités d'émission au maximum d'un facteur 2,5 en comparaison aux expériences de simple impulsion (SP 220 mJ) à somme d'énergie laser constante.

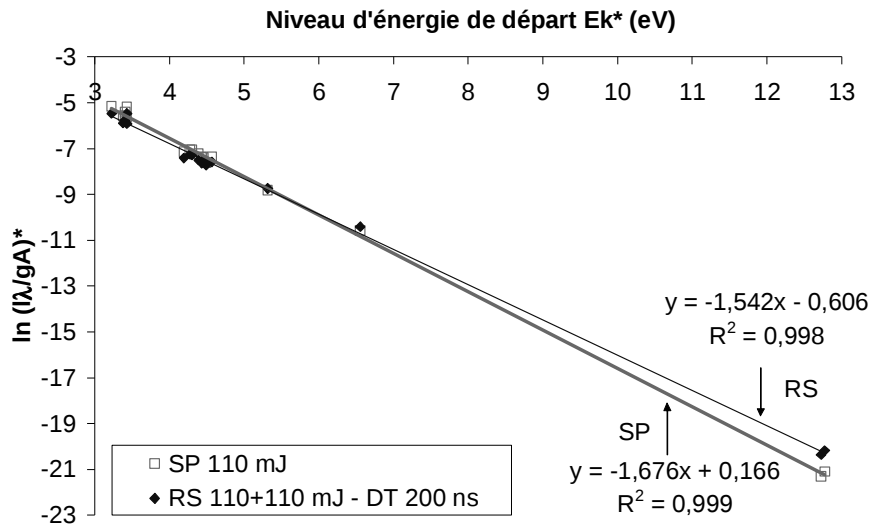
Le schéma du reclaquage dans le plasma induit une amélioration de l'émission pour les raies provenant de niveaux d'énergie de départ élevés tandis que les raies neutres issus de bas niveaux d'énergie de départ voient leurs intensités d'émission décroître. On peut supposer que l'impulsion qui assure l'étape de reclaquage dans le plasma permet de peupler des niveaux d'énergie de départ élevés à partir de niveaux d'excitation plus bas.

Comme le faisceau laser relatif à l'étape de reclaquage est dirigé dans le plasma, aucune quantité de matière supplémentaire n'est ablatée. Par conséquent, les gains d'intensité mesurés ne peuvent pas être liés à l'augmentation de la quantité de matière ablatée. A partir de la méthode de Saha-Boltzmann et du modèle physique présentés au paragraphe I.2.5.3.2, une interprétation des résultats a été entreprise pour déterminer le facteur expliquant la corrélation mise en évidence sur la Figure 34.

III.1.1.3.3. Méthode de Saha-Boltzmann

Afin de comprendre les augmentations d'émission induites par le schéma du reclaquage du plasma, l'influence de la température du plasma a été étudiée. La méthode de Saha-Boltzmann a été appliquée sur les raies de Fe listées dans le **Tableau 1** (c.f. paragraphe I.2.2.2) détectées simultanément avec le spectromètre à échelle.

Les tracés des droites de Saha-Boltzmann ont été réalisés à partir de spectres enregistrés avec un délai de déclenchement t_d de 2 μ s et une largeur de porte t_w de 30 μ s. L'utilisation d'une largeur de porte de mesure t_w de 30 μ s implique la détermination d'une température moyenne du plasma. En exemple, les droites de Saha-Boltzmann obtenues à partir d'expériences de reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ - Δt = 200 ns) et à partir d'expériences de simple impulsion (SP 110 mJ) sont données sur la Figure 35.



*Figure 35 : Droites de Saha-Boltzmann obtenues en simple et en double impulsion
 (énergie d'ablation : 110 mJ pour chaque impulsion ;
 énergie de reclaquage pour chaque impulsion : 110 mJ ;
 délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ;
 temps d'exposition : 1 s ; durée entre les deux impulsions : 200 ns).*

Les températures T et les densités électroniques N_e déterminées à partir de la méthode de Saha-Boltzmann sont reportées dans le **Tableau 16**. Les incertitudes sur les températures ont été calculées à partir des mesures expérimentales en supposant les paramètres physiques connus. Comme l'ont souligné Aguilera et al. [22], la droite de Saha-Boltzmann est peu sensible aux variations de la densité électronique, c'est pourquoi aucune variation de la densité électronique n'a été trouvée.

Tableau 16 : Paramètres physiques déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann.

Configuration	Température T (K) déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann	Densité électronique N_e ($\times 10^{17}$ cm $^{-3}$) déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann
SP 110 mJ	6900 ± 60	4
RS 110+110 mJ - Δt = 200 ns	7530 ± 60	4
RS 110+110 mJ - Δt = 2000 ns	6560 ± 40	4

La Figure 36 montre l'évolution de la température du plasma dans les expériences de reclaquage dans le plasma en fonction de la durée entre les deux impulsions. De plus, les variations du rapport des intensités des raies de Fe II (259,94 nm)/Fe I (373,49 nm) sont illustrées sur la Figure 36. D'autres rapports d'intensités, par exemple pour les raies Mn II (259,37 nm)/Mn I (403,30 nm), ont également été calculés et donnent des résultats similaires. La courbe relative à la température du plasma suit la même évolution que celle correspondant au rapport Fe II/Fe I en fonction de la durée entre les deux impulsions.

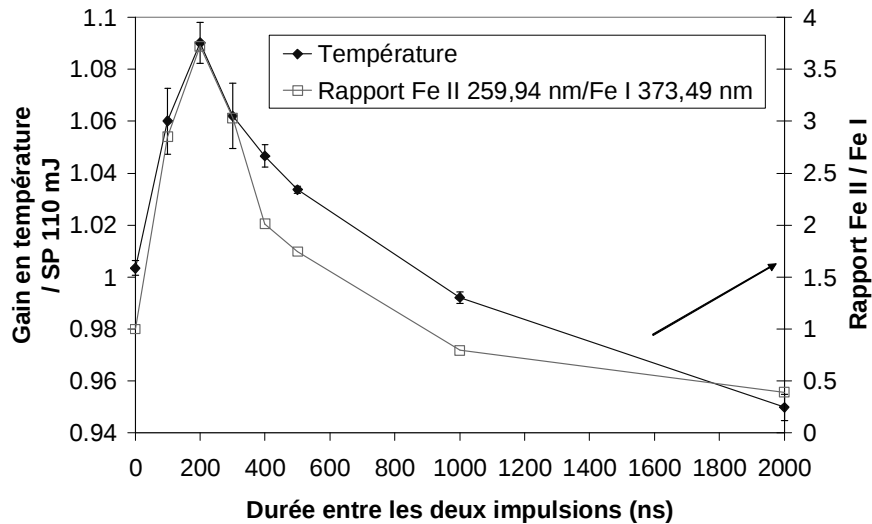


Figure 36 : Evolution de la température du plasma et du rapport Fe II (259,94 nm)/Fe I (373,49 nm) en fonction de la durée entre les deux impulsions (mêmes paramètres que sur la Figure 34).

Dans le cadre de l'approche du reclaquage dans le plasma, la température du plasma et le rapport Fe II/Fe I atteignent un maximum pour une durée entre les deux impulsions de 200 ns. En géométrie orthogonale, le schéma du reclaquage dans le plasma permet de modifier le rapport des intensités des raies d'émission neutres et ioniques et de changer ainsi le degré d'ionisation du plasma.

III.1.1.3.4. Modèle physique

Les résultats précédents suggèrent un rôle de la température du plasma dans l'évolution des intensités d'émission mesurées avec les expériences de reclaquage dans le plasma. Pour vérifier cette hypothèse, le modèle physique développé au paragraphe I.2.5.3.2.2 a été utilisé pour reproduire les données expérimentales de la Figure 34 relatives à la corrélation entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.

De la même manière que pour les expériences de simple impulsion, on peut appliquer l'Equation 8A et l'Equation 8B pour calculer le rapport $I_{RS}/I_{RS\ 110}$ (rapport de l'intensité d'émission obtenue dans les expériences de reclaquage du plasma RS sur l'intensité obtenue dans les expériences de simple impulsion SP 110 mJ) respectivement pour les raies neutres et ioniques.

A partir du **Tableau 16**, le rapport $\frac{T_{RS}^{3/2}}{T_{SP\ 110}^{3/2}} \frac{N_e^{SP\ 110}}{N_e^{RS}}$ peut être calculé. Sa valeur est de 1,09 et

0,95 respectivement pour les expériences réalisées avec des durées entre les deux impulsions de 200 ns et 2000 ns. On peut supposer que la variation du paramètre B est comprise dans les incertitudes du modèle physique. Ainsi, le paramètre B est considéré comme une constante : $B_I \sim B_{II} \sim B$. Finalement, une seule équation de la forme $y = B \exp(Dx)$ est obtenue pour les raies d'émission neutres et ioniques (c.f. Equation 9). Lorsque la différence de température entre T_{RS} et $T_{SP\ 110}$ est relativement faible, l'Equation 10 peut être établie (voir section I.2.5.3.2.2). En traçant $I_{RS}/I_{SP\ 110}$ en fonction de E_k^* , il est possible de modéliser les points expérimentaux relatifs à la corrélation avec les niveaux d'énergie de départ :

- selon une fonction exponentielle $y = B \exp(Dx)$ à partir de l'Equation 9,
- selon une droite $y = B + B \times D \times x$ à partir de l'Equation 10 pour une différence de température entre T_{RS} et $T_{SP\ 110}$ peu importante.

Les paramètres appliqués pour reproduire la corrélation avec les niveaux d'énergie de départ sont reportés dans le **Tableau 17** pour des expériences RS 110+110 mJ avec des durées entre les deux impulsions de 200 ns et 2000 ns. La température $T_{SP\ 110}$ de 6900 K déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann est choisie comme référence dans le modèle physique. Sur la Figure 37 (représentant $I_{RS}/I_{SP\ 110}$ en fonction de E_k^*) sont indiquées les Equations utilisées dans le modèle physique.

Tableau 17 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.

Configuration	Température T utilisée dans le modèle physique	Constante B utilisée dans le modèle physique
SP 110 mJ	6900 K	
RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns	7500 K	0,6
RS 110+110 mJ - $\Delta t = 2000$ ns	6700 K	1

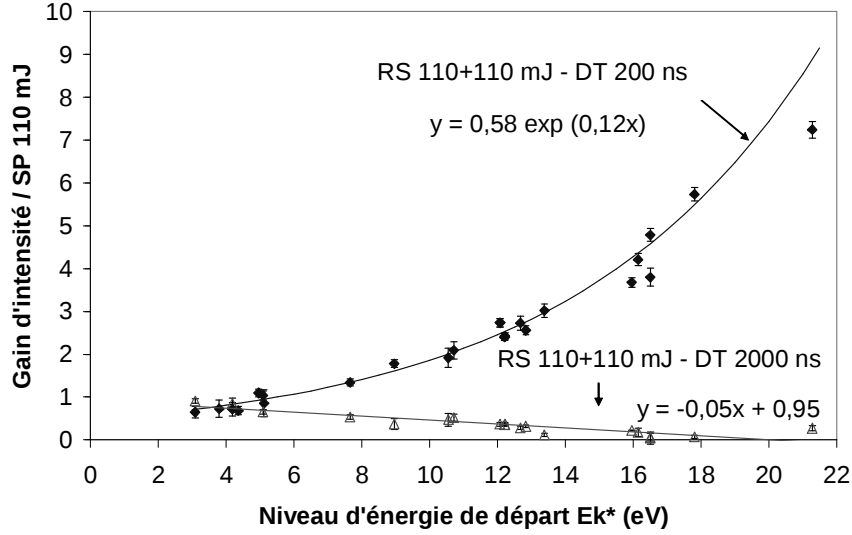


Figure 37 : Modèle physique appliqué aux données obtenues pour le schéma du reclaquage dans le plasma avec des durées entre les deux impulsions de 200 ns et 2000 ns.

En introduisant une température T_{RS} de 7500 K et une constante B de 0,6 dans l'Equation 9, les points associés aux expériences de reclaquage dans le plasma avec une durée entre les deux impulsions de 200 ns peuvent être reproduits par une exponentielle croissante (voir Figure 37). Ainsi, pour l'approche RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns, la corrélation entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission peut être interprétée par une hausse de la température du plasma d'environ 9 %.

Le schéma du reclaquage dans le plasma entraîne une modification du peuplement des niveaux d'excitation des raies d'émission. Comme le schéma du reclaquage dans le plasma n'induit pas une augmentation de la matière ablatée, les niveaux de basses énergies d'excitation sont dépeuplés au profit des niveaux de plus hautes énergies d'excitation.

A partir des travaux de Drawin et al. [87], on peut considérer une hausse d'environ 10 % de la fonction de partition $Z_0(T)$ lorsque la température du plasma augmente de 10 % de 6900 K à 7500 K. Puisque le paramètre B (qui vaut 0,6) correspond au rapport $\frac{N_0^{RS} Z_0(T_{SP110})}{N_0^{SP110} Z_0(T_{RS})}$, pour une durée entre les deux impulsions de 200 ns, N_0^{RS} (densité d'espèces dans le plasma créé à partir des expériences de reclaquage dans le plasma) vaut environ la moitié de N_0^{SP110} (densité d'espèces dans le plasma créé à partir des expériences de simple impulsion SP 110 mJ) pour des expériences RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns.

Comme la seconde impulsion n'ablate pas de matière supplémentaire dans les expériences de reclaquage dans le plasma, on peut supposer que le nombre d'espèces contenues dans le plasma est le même dans les expériences de simple impulsion SP 110 mJ et dans les expériences de reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns). Si le volume du plasma augmente dans les expériences de reclaquage dans le plasma, une partie du volume du plasma n'est peut-être pas imagée en raison de la géométrie utilisée pour la collection de l'émission du plasma (selon un rapport 1/1), ce qui peut expliquer la diminution de la densité globale d'espèces dans le cadre des expériences de reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns).

Pour les expériences de reclaquage dans le plasma avec une durée entre les deux impulsions de 2000 ns (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 2000$ ns), à partir du **Tableau 16**, on peut supposer que la différence de température entre T_{RS} et $T_{SP\ 110}$ est relativement faible de telle sorte que l'Equation 10 peut être appliquée. Comme l'illustre la Figure 37, la modélisation des données expérimentales est effectuée à partir d'une droite. Une température T_{RS} de 6700 K est introduite dans l'Equation 10. Le schéma du reclaquage dans le plasma provoquerait donc une diminution légèrement plus rapide de la température du plasma pour une durée entre les impulsions de 2000 ns, ce qui justifie les diminutions notées pour les raies d'émission ioniques sur la Figure 31 et sur la Figure 37. Par ailleurs, la densité de particules N_0^{RS} est similaire à celle N_0^{SP110} observée dans le cas SP 110 mJ. Ceci corrobore l'inefficacité de l'approche du reclaquage dans le plasma pour des durées entre les deux impulsions élevées.

➤ Dans les expériences de reclaquage dans le plasma, la **température du plasma** est un paramètre clé pour interpréter la **corrélation entre les gains d'intensité des raies d'émission et leurs niveaux d'énergie de départ**.

III.1.1.4. Performances analytiques

Afin d'évaluer le schéma basé sur le reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale, les performances analytiques, en terme de limite de détection, ont été évaluées avec le spectromètre à échelle. Six mesures ont été faites pour chaque point des droites d'étalonnage. Le seuil de confiance est fixé à 95 % pour estimer la répétabilité des mesures. Les paramètres d'acquisition sont les mêmes que ceux donnés dans le paragraphe III.1.1.3.2.

A titre d'exemple, la Figure 38 et la Figure 39 montrent les droites d'étalonnage établies en simple impulsion (SP 110 mJ) et en double impulsion (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns) respectivement pour les raies de Mg II (280,27 nm) et de Cu I (327,39 nm).

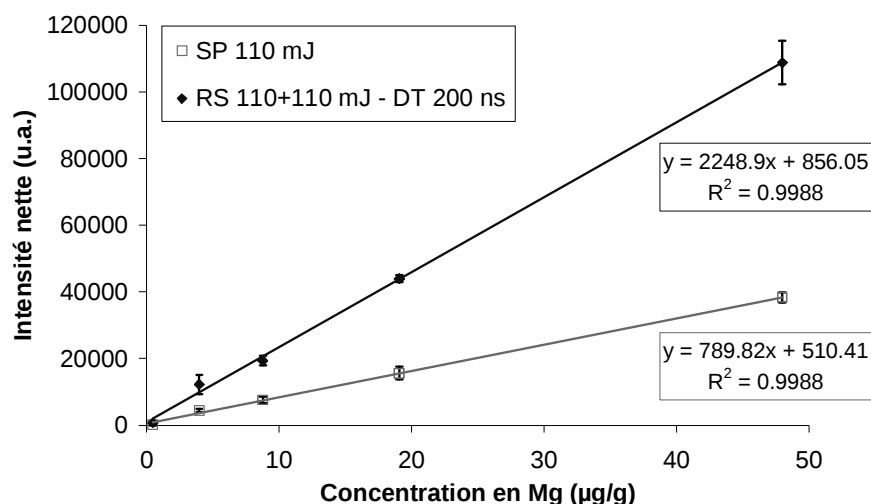


Figure 38 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Mg II (280,27 nm) en simple impulsion (SP 110 mJ) et en double impulsion (RS 110+110 mJ - Δt 200 ns) pour des échantillons d'aluminium.

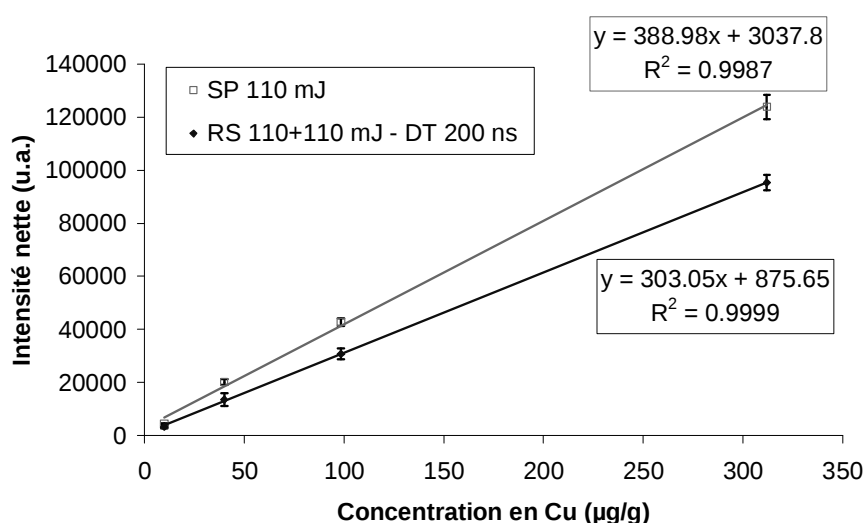


Figure 39 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Cu I (327,39 nm) en simple impulsion (SP 110 mJ) et en double impulsion (RS 110+110 mJ - Δt 200 ns) pour des échantillons d'aluminium.

Les variations des pentes des droites d'étalonnage sont en accord avec les gains d'intensité indiqués dans le **Tableau 15** pour les raies de Mg II (280,27 nm - niveau d'énergie de départ de 12,1 eV [63]) et de Cu I (327,39 nm - niveau d'énergie de départ de 3,8 eV [63]).

A partir des droites d'étalonnage, les limites de détection ont été calculées en appliquant la méthode de Neuilly et al. [116]. Le **Tableau 18** récapitule les limites de détection pour les expériences de simple impulsion (SP 110 mJ) et de double impulsion (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns) pour les éléments suivants : fer, magnésium, manganèse, titane et cuivre.

Tableau 18 : Limites de détection (Ldd) obtenues simultanément avec le spectromètre à échelle pour les expériences de simple impulsion (SP 110 mJ) et de double impulsion (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns).

Raie	Niveau d'énergie de départ E_k^* (eV)	Ldd ($\mu\text{g/g}$) avec SP 110 mJ	Ldd ($\mu\text{g/g}$) avec RS 110+110 mJ
Fe II 259,94 nm	12,67	6	3
Mg II 280,27 nm	12,07	0,5	0,2
Mn II 294,92 nm	12,81	8	3
Ti II 323,45 nm	10,72	4	3
Cu I 327,39 nm	3,79	2	3

La limite de détection pour le magnésium a été déterminée à 0,2 $\mu\text{g/g}$ pour les expériences de reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ) et à 0,5 $\mu\text{g/g}$ pour les expériences de simple impulsion (SP 110 mJ). Par rapport aux expériences de simple impulsion (SP 110 mJ), le schéma du reclaquage dans le plasma (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns) assure une diminution des limites de détection d'un facteur 2 à 3 lorsque les droites d'étalonnage sont construites à partir de raies d'émission ioniques. Par contre, la limite de détection pour le cuivre augmente de 2 $\mu\text{g/g}$ à 3 $\mu\text{g/g}$ en employant la raie sensible du Cu I (327,39 nm - niveau d'énergie de départ de 3,8 eV [63]). Ainsi, le schéma du reclaquage dans le plasma diminue légèrement la sensibilité pour les éléments dont les raies d'émission neutres de bas niveaux d'énergie de départ sont utilisées pour des analyses quantitatives.

III.1.1.5. Effets de l'auto-absorption

Le schéma du reclaquage dans le plasma n'entraîne pas une hausse de la quantité de matière ablatée. De plus, cette approche ne modifie pas l'atmosphère d'analyse dans laquelle le premier plasma se forme. Les gains d'intensité sont liés à l'élévation de la température du plasma par absorption de la seconde impulsion par le plasma préexistant. Par conséquent, à partir des travaux mentionnés respectivement aux paragraphes I.2.4.3 et I.2.5.2, on peut supposer que l'auto-absorption se manifeste de la même manière dans les expériences de simple impulsion et dans celles de reclaquage dans le plasma.

Pour vérifier ce point, la Figure 40 présente l'influence de la durée entre les deux impulsions sur des raies auto-absorbées de Mg I (285,21 nm) et de Cu I (327,39 nm) pour des concentrations respectives de 0,2 % et de 5 % en magnésium et en cuivre, en comparaison à une raie non auto-absorbée de Fe I (373,49 nm).

Comme décrit précédemment, les raies de Mg I (285,21 nm - niveau d'énergie de départ de 4,4 eV - niveau d'énergie d'arrivée de 0 eV [63]) et de Cu I (327,39 nm - niveau d'énergie de départ de 3,8 eV - niveau d'énergie d'arrivée de 0 eV [63]) sont sensibles à l'auto-absorption en raison de leurs niveaux d'énergie d'arrivée correspondant au niveau fondamental. La raie de Fe I (373,49 nm - niveau d'énergie de départ de 4,2 eV - niveau d'énergie d'arrivée de 0,9 eV [63]) est moins sensible à l'auto-absorption.

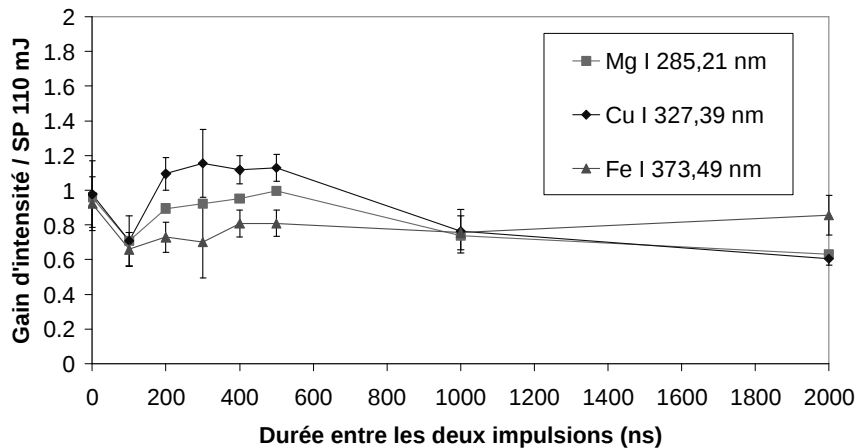


Figure 40 : Influence de la durée entre les deux impulsions sur des raies auto-absorbées de Mg I (285,21 nm) et de Cu I (327,39 nm) en comparaison à une raie non auto-absorbée de Fe I (373,49 nm).

L'auto-absorption se traduit par une saturation des intensités d'émission pour de fortes concentrations en éléments. La Figure 40 met en évidence que les intensités d'émission des raies de Cu I et de Mg I ne changent pas quelle que soit la durée entre les deux impulsions appliquée dans les expériences de reclaquage dans le plasma.

➤ En géométrie orthogonale, le **schéma du reclaquage dans le plasma ne diminue pas l'effet d'auto-absorption** observé pour de fortes teneurs en éléments.

III.1.1.6. Influence de la longueur d'onde du faisceau de reclaquage

Jusqu'à présent, les expériences de reclaquage dans le plasma ont été menées avec un faisceau de reclaquage émettant à 1064 nm. Or, dans la littérature [28, 70, 72, 83, 115], il a été montré que l'absorption d'un rayonnement laser par un plasma préexistant était privilégiée pour des longueurs d'onde dans l'IR. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier l'influence de la longueur d'onde du faisceau de reclaquage. Pour cela, la longueur d'onde du laser d'ablation est maintenue à 532 nm tandis que la longueur d'onde du faisceau de reclaquage passe de 1064 nm à 532 nm. Les prismes introduits dans le dispositif expérimental permettent de ne pas modifier le système de focalisation pour le faisceau de reclaquage. Les mêmes énergies laser (c'est-à-dire 110 mJ pour chaque impulsion) et les mêmes paramètres temporels que précédemment sont appliqués pour les acquisitions des spectres avec le spectromètre à échelle.

III.1.1.6.1. Influence de la durée entre les deux impulsions

La Figure 41 illustre l'optimisation de la durée entre les deux impulsions en utilisant un faisceau de reclaquage de longueur d'onde 532 nm.

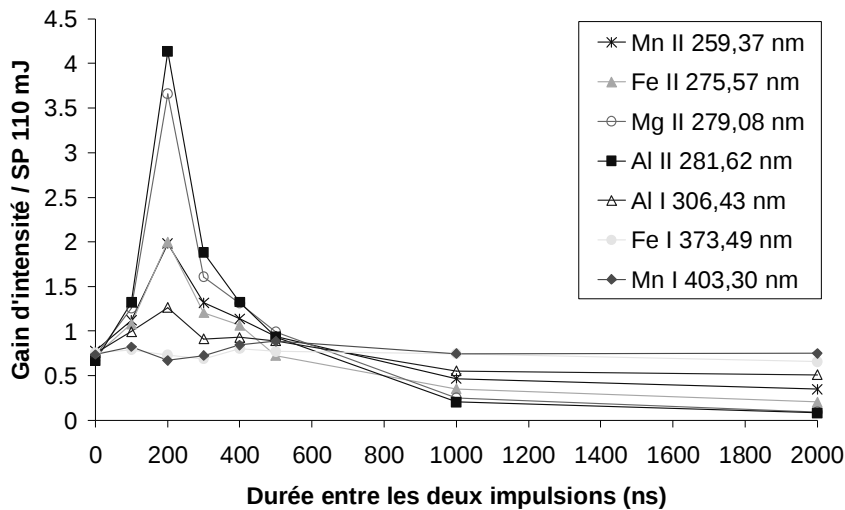


Figure 41 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions (énergie d'ablation [532 nm] pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie de reclaquage [532 nm] pour chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

Quelle que soit la longueur d'onde du faisceau de reclaquage (532 nm ou 1064 nm), aucune modification flagrante des résultats n'a été observée pour les expériences selon le schéma RS 110+110 mJ. Toutes les raies d'émission ioniques et les raies neutres de hauts niveaux d'énergie de départ (supérieurs à 6 eV) atteignent un maximum pour une durée entre les impulsions Δt de 200 ns. Pour la même valeur de Δt , les raies d'émission neutres de bas niveaux d'énergie de départ passent par un minimum dont la valeur est inférieure à celle mesurée en simple impulsion (SP 110 mJ).

Cette étude conforte l'hypothèse émise au paragraphe III.1.1.3.1 concernant les mécanismes physiques impliqués dans le schéma de reclaquage dans le plasma. Le plasma créé à partir de la première impulsion d'ablation (de longueur d'onde de 532 nm) ne peut absorber l'énergie de la deuxième impulsion que pour des durées entre les deux impulsions inférieures à 1 μ s, d'où la valeur optimale de 200 ns pour la durée entre les deux impulsions. Pour des durées entre les deux impulsions plus élevées, le plasma est transparent vis-à-vis du faisceau de reclaquage quelle que soit la longueur d'onde du faisceau de reclaquage [115].

III.1.1.6.2. Interprétation des résultats

III.1.1.6.2.1. Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains obtenus en double impulsion

La Figure 42 représente les gains d'intensité en fonction des niveaux d'énergie de départ E_k^* pour les deux longueurs d'onde du faisceau de reclaquage (532 nm et 1064 nm). Quelle que soit la longueur d'onde du faisceau de reclaquage, la même corrélation est établie : plus les raies d'émission proviennent de niveaux d'énergie de départ élevés, plus les gains d'intensité mesurés sont importants dans le cadre du schéma de reclaquage dans le plasma.

Néanmoins, de meilleurs résultats sont obtenus avec une longueur d'onde du faisceau de reclaquage de 1064 nm. Les raies ioniques de hauts niveaux d'excitation voient alors leurs signaux d'émission s'améliorer d'environ un facteur 1,5.

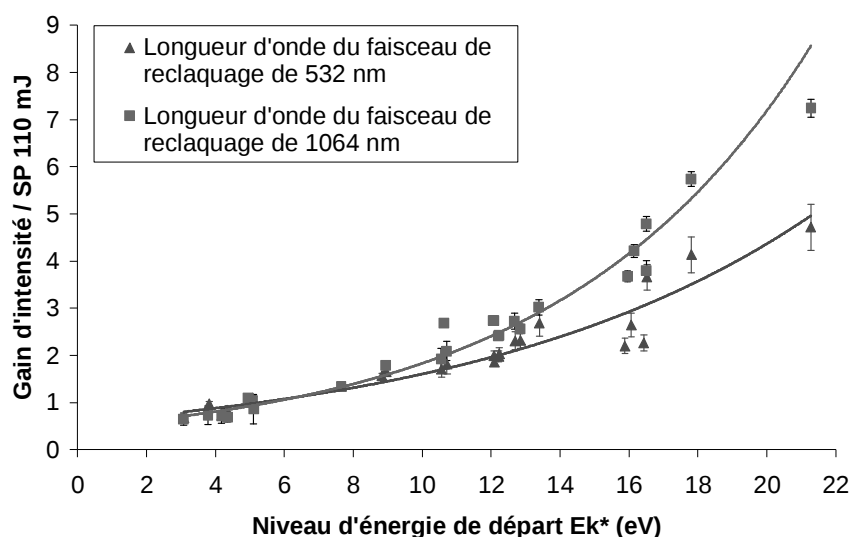


Figure 42 : Gain d'intensité en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission pour les deux longueurs d'onde du faisceau de reclaquage (532 nm et 1064 nm) (mêmes paramètres que sur la Figure 41)

III.1.1.6.2.2. Modèle physique

De même que précédemment, les résultats déterminés avec un faisceau de reclaquage de longueur d'onde de 532 nm sont interprétés à partir du modèle physique exposé en paragraphe I.2.5.3.2.2. Les points expérimentaux de la Figure 42 sont reproduits selon une fonction exponentielle croissante à partir de l'Equation 10 dont les paramètres sont listés dans le **Tableau 19**.

Tableau 19 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission pour les deux longueurs d'onde du faisceau de reclaquage (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns).

Configuration	Température T utilisée dans le modèle physique	Constante B utilisée dans le modèle physique
SP 110 mJ	6900 K	
RS 110+110 mJ - 532 nm	7350 K	0,6
RS 110+110 mJ - 1064 nm	7500 K	0,6

Quelle que soit la longueur d'onde du faisceau de reclaquage (532 nm ou 1064 nm), le schéma du reclaquage dans le plasma entraîne une élévation de la température du plasma, ce qui se traduit par la corrélation indiquée en Figure 42.

Cependant, l'utilisation de la longueur d'onde de 1064 nm pour le faisceau de reclaquage assure un meilleur réchauffage du plasma préexistant. Ce résultat est en accord avec les travaux concernant l'influence de la longueur d'onde du rayonnement laser. Hohreiter et al. [115] ont étudié l'évolution temporelle de la transmission d'un plasma produit à partir d'un faisceau laser émettant à 532 nm vis-à-vis d'un rayonnement laser de longueur d'onde de 532 nm et de 1064 nm (c.f. Figure 33). Ils ont démontré que le coefficient d'absorption du plasma préexistant était deux fois plus élevé pour une longueur d'onde de 1064 nm que pour une longueur d'onde de 532 nm. Les photons IR du faisceau de reclaquage sont ainsi deux fois mieux absorbés par le plasma préexistant, d'où une meilleure efficacité du réchauffage avec une longueur d'onde de 1064 nm.

➤ Le schéma du reclaquage dans le plasma se caractérise par des **gains d'intensité plus forts avec une longueur d'onde de 1064 nm pour le faisceau de reclaquage.**

III.1.2. Claquage atmosphérique de pré-ablation

Un intérêt de la géométrie orthogonale réside dans la possibilité d'étudier deux schémas pour la technique de la double impulsion : le reclaquage dans le plasma et le claquage atmosphérique de pré-ablation.

Après avoir effectué les expériences sur le reclaquage dans le plasma, la configuration basée sur le claquage atmosphérique de pré-ablation a été développée. Elle consiste en un claquage atmosphérique de pré-ablation dans l'air au dessus de la surface de la cible avant l'ablation de l'échantillon par la deuxième impulsion.

L'impulsion d'ablation est choisie comme référence temporelle de telle sorte que la durée entre les deux impulsions prend une valeur négative en opposition aux expériences de reclaquage de plasma. Comme il a été précisé dans la section II.3.3, l'impulsion d'ablation (SP 110 mJ) sert toujours de référence pour la normalisation des signaux d'émission mesurés dans les expériences de claquage atmosphérique de pré-ablation (DP 110+110 mJ).

III.1.2.1. Analyse spectrale

III.1.2.1.1. Influence de la durée entre les deux impulsions Δt

III.1.2.1.1.1. Spectromètre à géométrie Czerny-Turner

La Figure 43 montre l'influence de la durée entre les deux impulsions pour les raies de Mg II (280,27 nm) et de Mg I (285,21 nm) sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm.

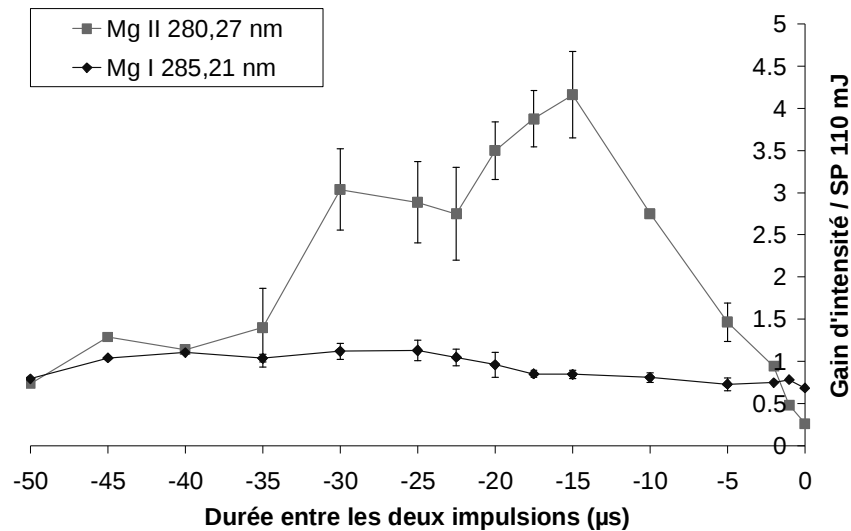


Figure 43 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (énergie de pré-ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra : 3 μs ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μs).

L'intensité d'émission de la raie de Mg II (280,27 nm) atteint une valeur maximale pour des durées entre les deux impulsions comprises entre -15 μs et -20 μs . Par contre, l'intensité d'émission de la raie de Mg I (285,21 nm) est relativement insensible à la variation de la durée entre les deux impulsions : aucune valeur optimale de Δt n'est décelée. Par ailleurs, on peut noter que les expériences de claquage atmosphérique de pré-ablation se traduisent par des incertitudes sur les mesures relativement importantes (15 % à 20 %) pour la raie de Mg II (280,27 nm).

➤ En comparaison au schéma du reclaquage dans le plasma (pour lequel la valeur optimale de la durée entre les deux impulsions est de 200 ns), le schéma basé sur le **claquage atmosphérique de pré-ablation** se caractérise par une **valeur optimale de la durée entre les deux impulsions** autour de -15 μs , ce qui suggère une modification des mécanismes impliqués dans la hausse des signaux d'émission.

III.1.2.1.1.2. Spectromètre à échelle

Pour confirmer les résultats précédents, le spectromètre à échelle a été utilisé en vue de l'optimisation de la durée entre les deux impulsions pour les expériences basées sur le claquage atmosphérique de pré-ablation. Les paramètres temporels sont les mêmes que ceux appliqués pour les expériences de reclaquage dans le plasma (c.f. paragraphe III.1.1.2.1.2). Le délai de déclenchement de la caméra est fixé à 2 μs et la largeur de la porte de mesure est de 30 μs avec un temps d'exposition de 1 s.

La Figure 44 représente l'évolution des gains d'intensité obtenus en fonction de la durée entre les deux impulsions pour une sélection de raies d'émission.

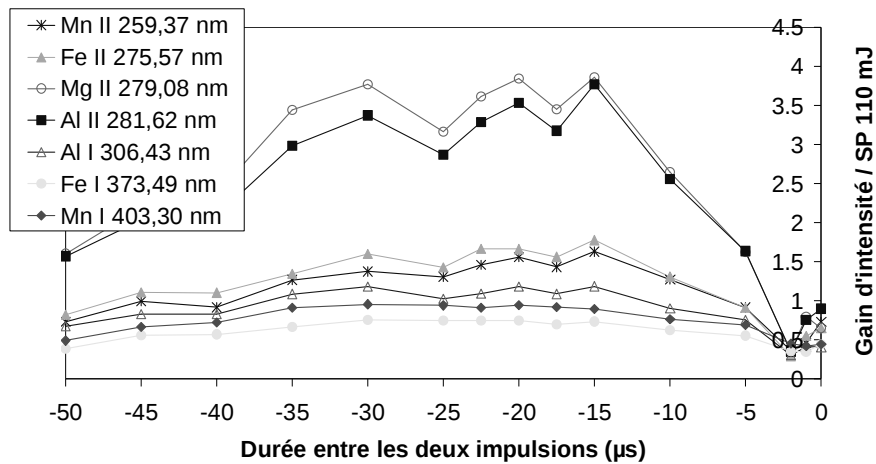


Figure 44 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions pour le schéma basé sur le claquage atmosphérique de pré-ablation (énergie de pré-ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μs ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μs ; temps d'exposition : 1 s).

Toutes les raies d'émission ioniques, telles que la raie d'Al II (281,62 nm - niveau d'énergie de départ de 17,8 eV [63]), et les raies d'émission neutres de hauts niveaux d'énergie de départ, comme la raie d'Al I (306,43 nm - niveau d'énergie de départ de 7,7 eV [63]), atteignent un maximum d'émission pour une durée entre les deux impulsions de -15 μs . Cependant, les gains d'intensité ne varient quasiment pas pour des durées entre les deux impulsions comprises entre -15 μs et -30 μs . Cette large gamme de valeurs optimales pour la durée entre les deux impulsions est en adéquation avec les valeurs annoncées par Stratis et al. qui ont trouvé des hausses d'intensité les plus fortes entre -2,5 μs et -20 μs [95, 96].

Chapitre III.1. Géométrie orthogonale - Claquage atmosphérique de pré-ablation

Par contre, les intensités des raies neutres de bas niveaux d'énergie, telles que la raie de Mn I (403,03 nm - niveau d'énergie de départ de 3,1 eV [63]), ne passent pas par un optimum bien défini quelle que soit la durée entre les deux impulsions.

Avec l'approche basée sur le claquage atmosphérique de pré-ablation, les hausses d'intensité les plus importantes sont mesurées pour les raies d'émission ioniques, avec un gain maximum d'environ un facteur 4. Stratis et al. ont reporté des augmentations des signaux d'émission d'un facteur 11 [95] à 33 [95, 96], en particulier pour des raies neutres de matrices (c.f. **Tableau 9**).

Des hypothèses peuvent être postulées pour expliquer les différences de gains avec nos expériences menées sur le schéma du claquage atmosphérique de pré-ablation. Stratis et al. [96] ont comparé la collection de côté et celle de dessus pour mesurer l'émission du plasma : les hausses d'intensité étaient plus élevées, typiquement d'un facteur 2, en utilisant une géométrie de collection sur le côté. Or, dans notre dispositif expérimental, l'émission du plasma est systématiquement collectée selon une vue de dessus, ce qui peut justifier en partie les différences de résultats.

Par ailleurs, notre collection de l'émission du plasma n'est peut-être pas optimisée en géométrie orthogonale. En effet, le plasma est imagé selon un rapport 1:1 (lentille de focalisation de 10 cm de focale et lentille de reprise de 10 cm de focale) dans une fibre optique de 1 mm de diamètre de cœur. Or, Stratis et al. [96] ont indiqué que la taille du plasma augmentait dans le schéma basé sur le claquage atmosphérique de pré-ablation. Si le plasma a une taille supérieure à 1 mm, une partie du volume du plasma n'est pas imagée, d'où la moins bonne efficacité de notre configuration. Cependant, la géométrie de collection dans l'axe optique du faisceau d'ablation est conservée parce qu'elle assure l'obtention de signaux d'émission plus stables et s'avère moins sensible aux creusements de la cible.

Pour la suite des études sur le claquage atmosphérique de pré-ablation, la durée entre les deux impulsions est fixée à -15 μ s.

III.1.2.1.2. Influence du délai de déclenchement de la caméra t_d

Sur la Figure 45, l'influence du délai de déclenchement de la caméra sur l'émission du fond continu et de la raie de Mg II (280,27 nm) est déterminée à partir d'études réalisées avec le spectromètre à géométrie Czerny-Turner. Le schéma du claquage atmosphérique de pré-ablation induit une baisse de l'émission du fond continu pour des délais de déclenchement de la caméra t_d inférieurs à 1 μ s. Mais, l'émission du fond continu est légèrement supérieure pour des délais de déclenchement de la caméra plus élevés. La raie de Mg II (280,27 nm) ne voit augmenter son intensité d'émission que pour des délais t_d supérieurs à 1 μ s. Par ailleurs, on peut noter que le gain d'intensité obtenu pour la raie de Mg II (280,27 nm) dépend du délai t_d .

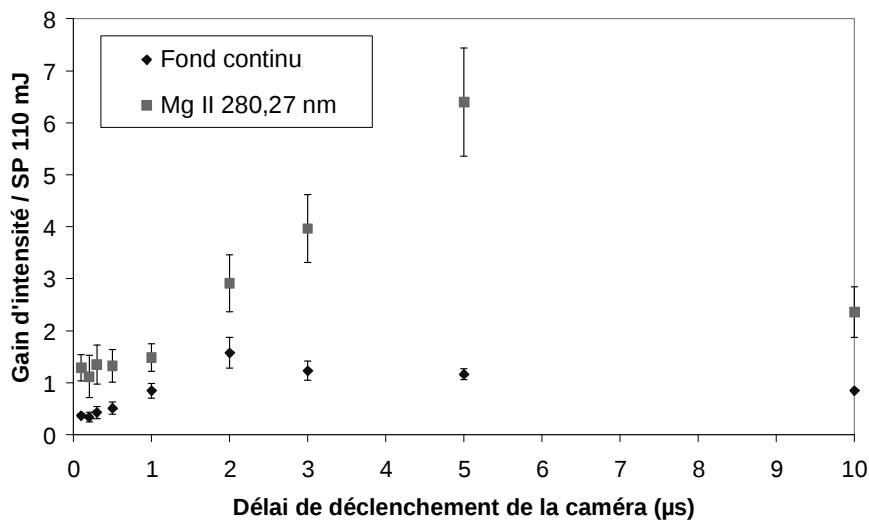


Figure 45 : Evolution temporelle de l'émission du fond continu et de la raie de Mg II (280,27 nm) (énergie de pré-ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s ; durée entre les deux impulsions : -15 μ s).

Dans toutes nos études, les paramètres temporels sont optimisés dans un but analytique. En particulier, une largeur de porte de mesure de 4 μ s est utilisée avec un délai de déclenchement de 3 μ s, ce qui permet d'atteindre le meilleur rapport (signal-fond)/fond sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm. Pour des délais de déclenchement supérieurs, des augmentations plus fortes peuvent être annoncées si des comparaisons sont faites aux mêmes délais de déclenchement. Cependant, les comparaisons doivent être effectuées dans des conditions optimales d'analyse. En comparaison, Stratis et al. ont mené leurs expériences avec une largeur de porte de mesure de 0,2 μ s ou de 0,5 μ s et un délai de déclenchement de la caméra de 2 μ s [95, 96].

➤ De même que pour les expériences de reclaquage dans le plasma, les **paramètres temporels** jouent un rôle crucial pour évaluer l'efficacité du schéma du claquage atmosphérique de pré-ablation.

III.1.2.2. Interprétation des résultats

III.1.2.2.1. Influence de la durée entre les deux impulsions

L'effet généré par le claquage atmosphérique de pré-ablation est transitoire. Lorsque le claquage atmosphérique de pré-ablation est trop rapproché de l'impulsion d'ablation, entre 0 et -2 μs , une diminution du signal d'émission est observée. Ce résultat concorde avec les travaux de Stratis et al. [41, 95] qui ont noté une baisse des intensités d'émission pour des durées entre les deux impulsions comprises entre 0 et -1 μs . Le claquage atmosphérique de pré-ablation pourrait provoquer un effet d'écrantage de la cible vis-à-vis de l'impulsion d'ablation à l'origine des changements de comportements des raies d'émission pour de courtes durées entre les deux impulsions [95].

A l'opposé, lorsque le claquage atmosphérique de pré-ablation est trop éloigné de l'étape d'ablation (entre -50 μs et -40 μs), les gains d'intensité s'amenuisent en accord avec Stratis et al. [41].

Les hausses des signaux d'émission les plus fortes sont mesurées pour une durée entre les deux impulsions d'environ -15 μs . Cette valeur optimale de la durée entre les deux impulsions est en adéquation avec celle reportée par Stratis et al. [41, 95] (c.f. **Tableau 9**).

Pour expliquer l'apport du claquage atmosphérique de pré-ablation dans l'air, Stratis et al. ont supposé qu'un **environnement équivalent à une atmosphère sous pression réduite** se formait (voir paragraphe I.3.3.2).

III.1.2.2.2. Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains obtenus en double impulsion

La Figure 46 donne les gains d'intensité en fonction des niveaux d'énergies de départ des raies d'émission pour les expériences basées sur le claquage atmosphérique de pré-ablation. On peut remarquer que les incertitudes sur les hausses d'intensité sont relativement élevées pour les raies ioniques de hauts niveaux d'énergie de départ.

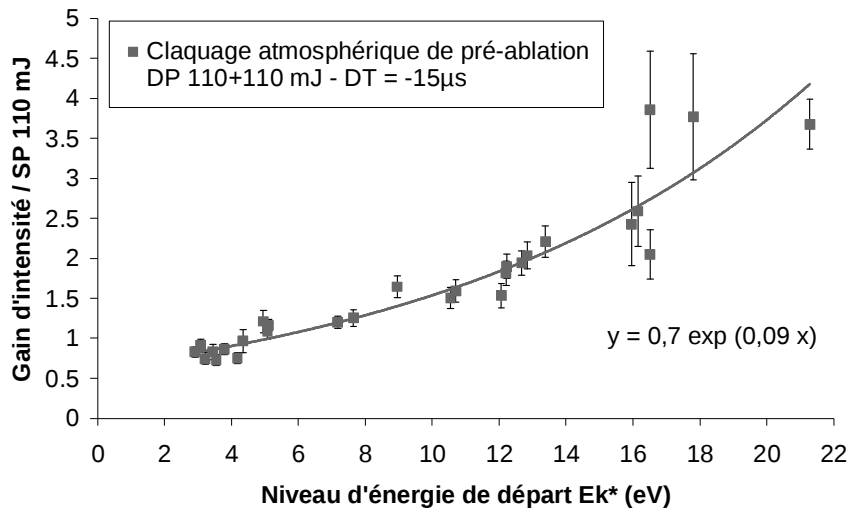


Figure 46 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission (énergie de pré-ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; énergie d'ablation pour chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; durée entre les deux impulsions : -15 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

De même que pour l'approche du reclaquage dans le plasma, la corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies et les gains d'intensité reste valable. **Plus les transitions proviennent de hauts niveaux d'énergie de départ, plus les intensités des raies d'émission augmentent.** Ces résultats sont en accord avec les travaux de Stratis et al. [96] qui ont souligné une meilleure amélioration des signaux d'émission de raies de Fe I de niveaux d'excitation élevés.

La corrélation mise en évidence sur la Figure 46 suggère un rôle de la température du plasma dans le cadre du claquage atmosphérique de pré-ablation.

III.1.2.2.3. Méthode de Saha-Boltzmann

Pour interpréter les résultats donnés en Figure 46, les températures et les densités électroniques des plasmas ont été déterminées à partir de la méthode de Saha-Boltzmann. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 20. En raison de légers changements de focalisation pour l'ablation, la température du plasma en simple impulsion (SP 110 mJ) a été calculée à 6850 K (au lieu de 6900 K précédemment).

Tableau 20 : Paramètres physiques déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann.

Configuration	Température T (K) déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann	Densité électronique N_e ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann
SP 110 mJ	6850 ± 60	4
DP 110+110 mJ - $\Delta t = -15 \mu\text{s}$	7230 ± 80	4

De la même manière que pour les expériences de reclaquage dans le plasma, la courbe correspondant à l'évolution de la température suit le même profil que celle relative au rapport Fe II (259,94 nm)/Fe I (373,49 nm) en fonction de la durée entre les deux impulsions. **Les hausses d'intensité les plus fortes sont observées pour les températures du plasma les plus élevées.** La méthode de Saha-Boltzmann révèle une différence de températures d'environ 6 % entre les expériences de simple impulsion (SP 110 mJ) et les expériences basées sur le claquage atmosphérique de pré-ablation avec une durée entre les deux impulsions de $-15 \mu\text{s}$ (DP 110+110 mJ - $\Delta t = -15 \mu\text{s}$).

III.1.2.2.4. Modèle physique

Le modèle physique, utilisé au paragraphe III.1.1.3.4, est appliqué pour reproduire la corrélation entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission (voir **Tableau 21**).

Tableau 21: Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.

Configuration	Température T utilisée dans le modèle physique	Constante B utilisée dans le modèle physique
SP 110 mJ	6850 K	
DP 110+110 mJ - $\Delta t = -15 \mu\text{s}$	7200 K	0,7

Chapitre III.1. Géométrie orthogonale - Claquage atmosphérique de pré-ablation

Les données expérimentales peuvent être modélisées lorsqu'une température T_{DP} **plus élevée d'environ 6 %** et une densité d'espèces réduite N_{DP} sont introduites dans l'Equation 9 (voir équation sur la Figure 46).

En comparaison, Stratis et al. [96] ont trouvé une hausse de la température du plasma d'environ 40 % pour des échantillons d'acier. Ces différences de températures peuvent être liées aux effets de matrice mais aussi au choix des paramètres de résolution temporelle. Stratis et al. [96] ont utilisé des largeurs de porte de mesure peu importantes (0,2 μs ou 0,5 μs). Ils ont déterminé une température du plasma représentative de l'état physique du plasma à un délai donné. Par contre, nous avons calculé une température du plasma moyenne avec une large porte de mesure de 30 μs , ce qui peut atténuer l'élévation de la température du plasma.

➤ Le schéma du claquage atmosphérique de pré-ablation génère une **élévation de la température** à l'origine de la **corrélation entre les gains d'intensité des raies d'émission et leurs niveaux d'énergie de départ**.

III.1.2.3. Performances analytiques

Avec le spectromètre à géométrie Czerny-Turner, la répétabilité tir-à-tir a été évaluée. Pour le schéma du reclaquage dans le plasma, la répétabilité tir-à-tir est similaire à celle mesurée dans les expériences de simple impulsion (entre 5 % et 10 %).

Au contraire, l'un des principaux désavantages de l'approche basée sur le claquage atmosphérique de pré-ablation concerne la dégradation de la répétabilité tir-à-tir qui varie entre 20 % et 50 %. La mauvaise répétabilité tir-à-tir s'explique par les difficultés inhérentes à la création d'un claquage atmosphérique de pré-ablation stable dans l'air. En raison des **problèmes de répétabilité**, les droites d'étalonnage n'ont pas été tracées pour les expériences de claquage atmosphérique de pré-ablation.

III.1.3. Bilan sur la géométrie orthogonale

Les mécanismes physiques impliqués dans le schéma du reclaquage dans le plasma et dans le schéma du claquage atmosphérique de pré-ablation diffèrent significativement et peuvent expliquer les différences de valeurs optimales pour la durée entre les deux impulsions en géométrie orthogonale [84].

Dans le cadre du **reclaquage dans le plasma**, la **durée optimale entre les deux impulsions** a été déterminée à **200 ns**. L'efficacité du schéma du reclaquage dans le plasma est liée à la **capacité d'absorption du plasma préexistant vis-à-vis de la seconde impulsion** destinée à l'étape de reclaquage (c.f. paragraphe III.1.1.3.1).

Au contraire, dans le schéma basé sur le **claquage atmosphérique de pré-ablation**, les augmentations d'émission maximales apparaissent pour une **durée entre les deux impulsions** d'environ **-15 μ s**. Le claquage atmosphérique de pré-ablation pourrait créer une **atmosphère sous pression réduite**, d'où les hausses des intensités d'émission (c.f. paragraphe I.3.3.2).

Sur la Figure 47, les résultats sur le reclaquage dans le plasma et le claquage atmosphérique de pré-ablation sont comparés en terme de gain d'intensité en fonction du niveau de départ des raies d'émission.

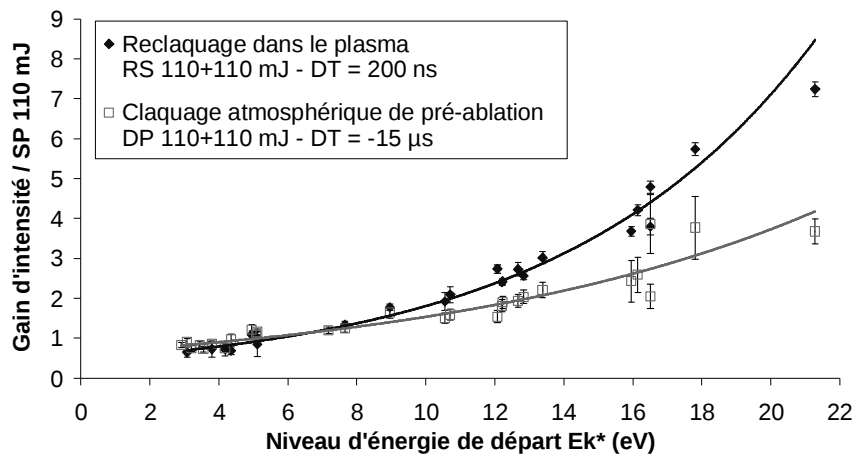


Figure 47 : Gain d'intensité obtenu en géométrie orthogonale en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission (délai de déclenchement de la caméra t_d : 2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s) [84].

Quel que soit le schéma développé en **géométrie orthogonale** (reclaquage dans le plasma ou claquage atmosphérique de pré-ablation), les expériences de double impulsion entraînent une **élévation de la température du plasma**.

En géométrie orthogonale, **les gains d'intensité induits par l'approche de la double impulsion sont corrélés aux niveaux d'énergie de départ des raies d'émission selon une fonction exponentielle croissante**. En raison de l'augmentation de la température du plasma, les niveaux de basses énergies d'excitation sont dépeuplés au profit des niveaux de plus hautes énergies d'excitation. Ainsi, seules les raies d'émission ioniques sont fortement affectées par les expériences de double impulsion en géométrie orthogonale.

Par ailleurs, d'après la Figure 47, on peut constater que dans des conditions optimales d'analyse, les deux approches étudiées en géométrie orthogonale ne génèrent pas de fortes augmentations des signaux d'émission par rapport à l'approche AL/SEO classique en simple impulsion.

C'est pourquoi la technique de la double impulsion a été mise en place selon une géométrie colinéaire en vue d'une comparaison avec la géométrie orthogonale (c.f. section suivante).

III.2. Géométrie colinéaire

Comme il a été mentionné dans la description des conditions opératoires (voir paragraphe II.2.2), les expériences de double impulsion en géométrie colinéaire sont effectuées avec une énergie laser de 55 mJ pour chaque impulsion. De même que précédemment, les signaux obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) sont normalisés par rapport à ceux mesurés en simple impulsion d'énergie 55 mJ (SP 55 mJ).

III.2.1. Analyse temporelle

De même qu'en géométrie orthogonale, des études préliminaires sur l'influence de la durée entre les deux impulsions ont été réalisées en déterminant les profils temporels réels du fond continu et d'une raie d'émission.

La Figure 48 présente l'intensité brute en sortie du tube photomultiplicateur pour le fond continu (à 282 nm) en fonction du temps pour chaque impulsion. Les profils temporels du fond continu ont été mesurés en double impulsion pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,5 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$ et $10 \mu s$).

On peut noter que l'émission relative au fond continu n'excède pas $2 \mu s$. En accord avec le paragraphe I.2.5.3, le fond continu obtenu en double impulsion avec deux impulsions simultanées (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0 \mu s$) est plus important que celui observé avec une seule impulsion (SP 55 mJ) : la hausse de l'énergie laser provoque une augmentation du fond continu. Pour les autres durées entre les deux impulsions, jusqu'à la seconde impulsion, les profils temporels du fond continu correspondant à la première impulsion se superposent, ce qui est logique puisque la même impulsion laser est utilisée. Pour des durées entre les deux impulsions de $0,5 \mu s$ et de $1 \mu s$, une forte augmentation du fond continu apparaît avec le déclenchement de la seconde impulsion. Pour des durées entre les deux impulsions de $5 \mu s$ et $10 \mu s$, les signaux relatifs au fond continu ont des profils temporels similaires et de même intensité. Par ailleurs, pour de telles durées entre les deux impulsions, le fond continu généré par la seconde impulsion est du même ordre de grandeur que celui induit par la première impulsion.

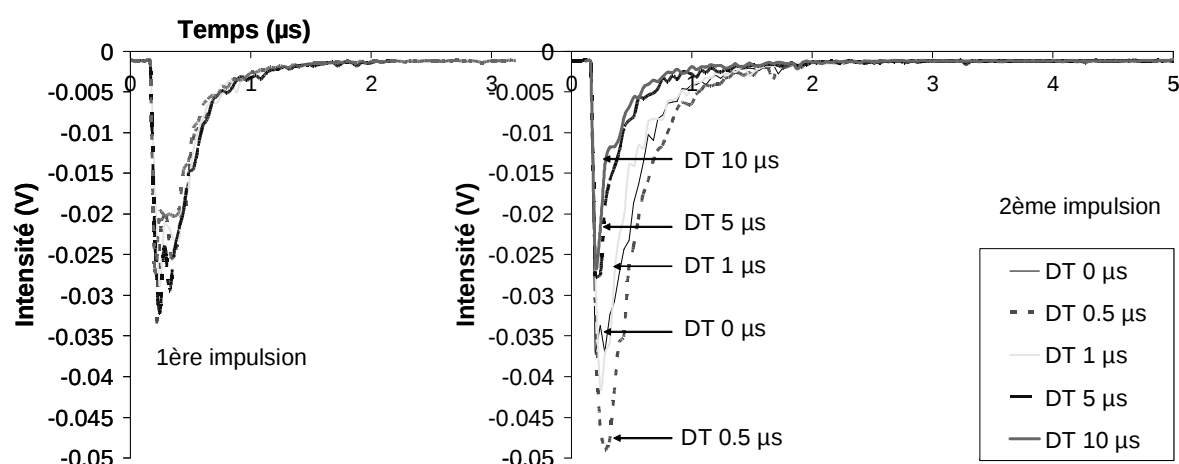


Figure 48 : Profils temporels du fond continu (282 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,5 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$ et $10 \mu s$).

Ces investigations préliminaires mettent en évidence deux types de comportements du fond continu en fonction de la durée entre les deux impulsions en géométrie colinéaire : $0 < \Delta t \leq 1 \mu s$ et $\Delta t > 1 \mu s$. Elles soulignent aussi l'importance de soustraire l'intensité du fond continu de l'intensité des raies d'émission pour comparer les signaux mesurés en simple et en double impulsion, particulièrement pour de courtes durées entre les deux impulsions ($\Delta t \leq 1 \mu s$).

Les profils temporels de la raie d'Al II (281,62 nm) ont été établis pour les mêmes durées entre les deux impulsions en soustrayant l'intensité du fond continu de l'intensité brute de la raie d'émission (notée intensité nette sur la Figure 49). D'après nos études précédentes, cette raie de haut niveau d'énergie de départ est a priori sensible en double impulsion. La durée d'émission de la raie d'Al II est relativement courte (inférieure à $4 \mu s$) parce qu'elle correspond à une transition de haut niveau d'excitation [63].

Pour deux impulsions simultanées ($\Delta t = 0 \mu s$), l'intensité nette de la raie d'Al II est légèrement supérieure à celle obtenue avec une seule impulsion (SP 55 mJ). Pour les autres durées entre les deux impulsions, les profils temporels de la raie d'Al II relatifs à la première impulsion se superposent jusqu'à la seconde impulsion. Pour des durées entre les deux impulsions supérieures à $0,5 \mu s$, les profils temporels correspondant à la seconde impulsion ont des allures relativement comparables et les maxima d'émission ont la même intensité. L'évolution des profils temporels est cohérente avec les travaux de Sattmann et al. [29] qui ont reporté les profils temporels de la raie de Fe II (273,07 nm) à partir d'analyses sur un acier en géométrie colinéaire pour des durées entre les deux impulsions de $0 \mu s$ et $6 \mu s$.

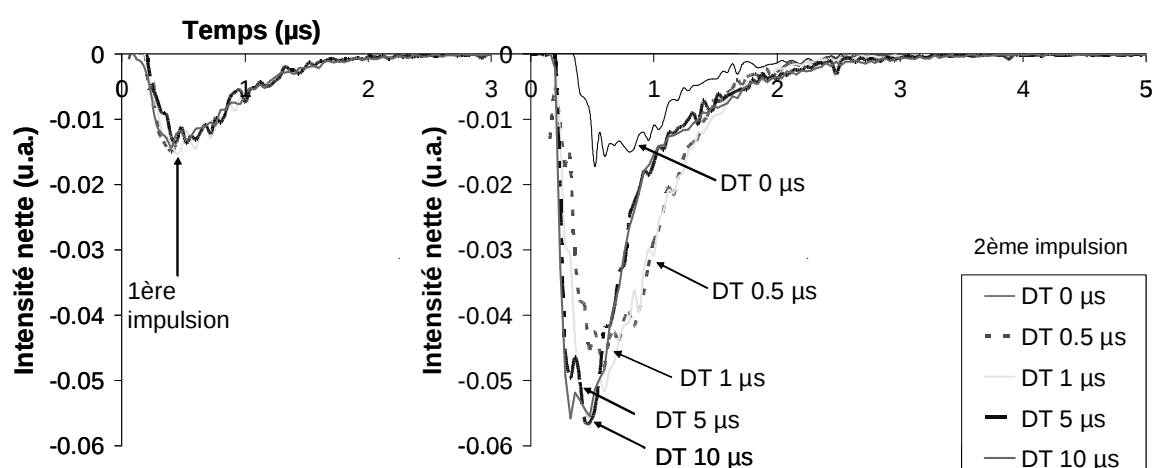


Figure 49 : Profils temporels de la raie d'Al II (281,62 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,5 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$ et $10 \mu s$).

Bien que la même énergie laser ait été appliquée pour les deux impulsions, l'intensité nette de la raie d'Al II obtenue avec la deuxième impulsion est beaucoup plus forte que celle observée avec la première impulsion. Après intégration, on trouve que l'aire sous le profil temporel de la raie d'Al II pour la seconde impulsion est 4 fois supérieure à celle déterminée pour la première impulsion. L'efficacité de la double impulsion en géométrie colinéaire est clairement démontrée pour la raie d'émission ionique d'Al II (281,62 nm) pour des durées entre les deux impulsions supérieures à $0,5 \mu s$.

III.2.2. Analyse spectrale

III.2.2.1. Influence de la durée entre les deux impulsions Δt

III.2.2.1.1. Spectromètre à géométrie Czerny-Turner

Pour approfondir les résultats établis à partir des analyses temporelles, l'influence de la durée entre les deux impulsions est examinée sur la fenêtre spectrale centrée à 282 nm en utilisant les raies de Mg II (280,27 nm) et Mg I (285,21 nm). Les spectres sont acquis avec les paramètres temporels donnés au paragraphe III.1.1.2.1.1 (voir Figure 50).

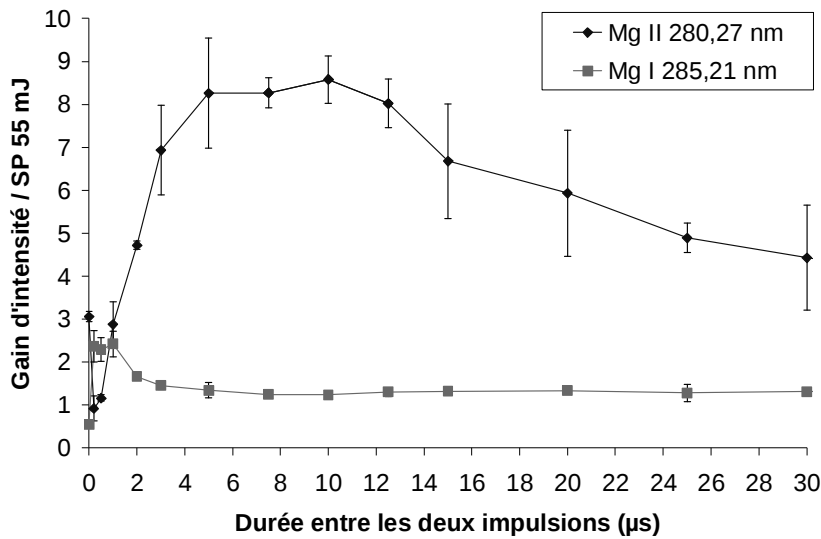


Figure 50 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 3 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s).

Contrairement à ce qui est attendu d'après le paragraphe I.2.5.3.1, on peut constater que l'approche de la double impulsion avec deux impulsions simultanées (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0$ μ s) ne produit pas exactement une augmentation d'un facteur 2 en comparaison à une seule impulsion d'énergie 55 mJ (SP 55 mJ) pour les raies de Mg II et de Mg I. Une hausse d'intensité d'un facteur 3 est observée pour la raie de Mg II alors qu'une baisse d'intensité d'un facteur 2 est mesurée pour la raie de Mg I. Ici, combiner deux impulsions simultanément (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0$ μ s) n'est pas strictement équivalent à une seule impulsion d'énergie 110 mJ (SP 110 mJ). Ceci pourrait peut-être s'expliquer par les différences de tailles des faisceaux laser et de focalisation évoquées en section II.2.2.

Pour la raie d'émission de Mg II (280,27 nm), le gain maximum d'intensité est enregistré pour des durées entre les deux impulsions comprises entre 5 μ s et 12,5 μ s. A l'opposé, l'intensité de la raie de Mg I (285,21 nm) atteint un maximum pour des durées entre les deux impulsions comprises entre 0,2 μ s et 1 μ s.

Ces résultats sont en adéquation avec des travaux récemment parus sur la double impulsion en géométrie colinéaire (c.f. **Tableau 10**). Les résultats publiés ont conclu à une durée optimale entre les deux impulsions inférieure à 1 μ s pour les raies neutres et une durée optimale entre les deux impulsions comprise entre 2 μ s et 5 μ s pour les raies ioniques.

Cependant, la durée optimale entre les deux impulsions trouvée avec le spectromètre Czerny-Turner équipé de la caméra ICCD est supérieure à $5\ \mu\text{s}$ pour la raie de Mg II (280,27 nm) alors que les expériences réalisées avec le tube photomultiplicateur (utilisé comme détecteur sur le même spectromètre) ont montré une durée optimale entre les deux impulsions supérieure à $1\ \mu\text{s}$ pour la raie d'Al II (281,62 nm).

Pour mieux comprendre ce point, la même étude sur l'optimisation de la durée entre les deux impulsions a été menée avec un délai de déclenchement de la caméra de $0,5\ \mu\text{s}$ au lieu de $3\ \mu\text{s}$ (c.f. Figure 51).

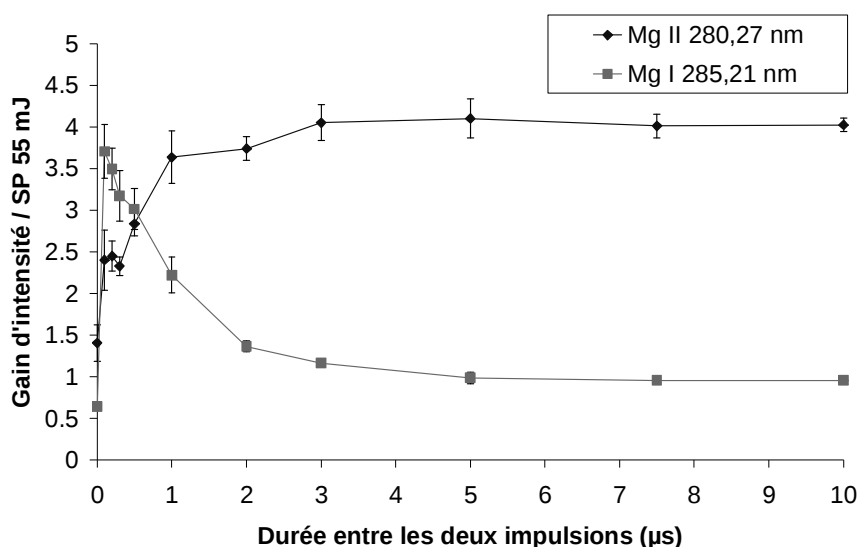


Figure 51 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt pour la fenêtre spectrale centrée à 282 nm (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : $0,5\ \mu\text{s}$; largeur de la porte de mesure t_w : $4\ \mu\text{s}$).

Les profils des courbes obtenues sont similaires à ceux reportés par St-Onge et al. [28]. En conséquence, l'allure générale de la courbe relative à l'optimisation de la durée entre les deux impulsions en géométrie colinéaire dépend du délai de déclenchement de la caméra à partir duquel les spectres sont acquis.

➤ Quel que soit le délai de déclenchement de la caméra, **deux durées optimales entre les deux impulsions** peuvent être annoncées en **géométrie colinéaire** pour les **raies neutres** et les **raies ioniques**, respectivement à **$0,2\ \mu\text{s}$** et **$10\ \mu\text{s}$** .

III.2.2.1.2. Spectromètre à échelle

Pour confirmer les résultats précédemment donnés sur un nombre plus important de raies d'émission, deux spectromètres à échelle (c.f. section II.3.2.2) ont été utilisés pour étudier le comportement de raies détectées dans les alliages d'aluminium et de raies de l'atmosphère.

III.2.2.1.2.1. Raies détectées dans les alliages d'aluminium

Le spectromètre à échelle ESA 3000 possède une grande sensibilité dans les régions UV/visible où les éléments couramment présents dans des échantillons d'aluminium émettent de fortes raies. Les paramètres temporels ont été optimisés en vue d'expériences avec le spectromètre ESA 3000 : le délai de déclenchement de la caméra t_d est fixé à 1 μs et la largeur de la porte de mesure t_w est maintenue à 30 μs . Sur la Figure 52, les variations des gains d'intensité sont décrites en fonction de la durée entre les deux impulsions en géométrie colinéaire pour une sélection de raies d'émission.

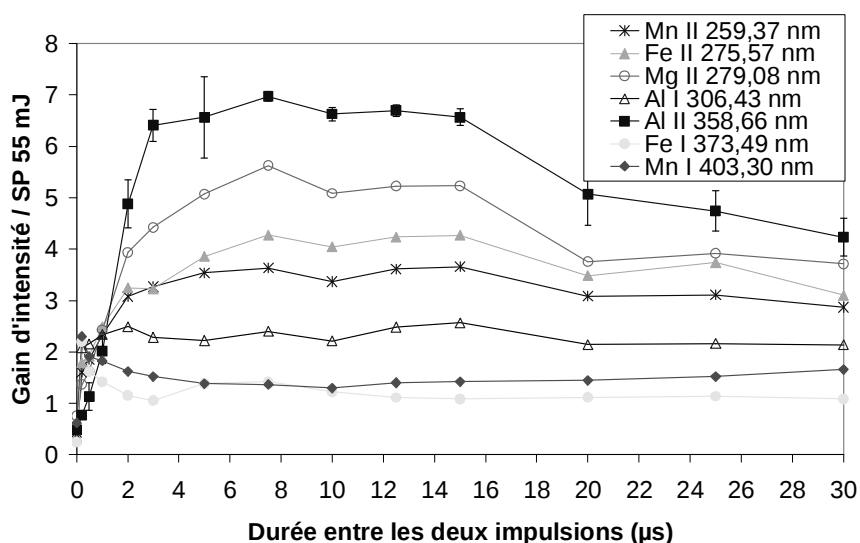


Figure 52 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour une sélection de raies d'émission (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μs ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μs ; temps d'exposition : 1 s).

Pour toutes les **raies d'émission ioniques et les raies d'émission neutres de hauts niveaux d'énergie de départ**, la valeur optimale de la durée entre les deux impulsions Δt se situe autour de 10 μs (entre 5 μs et 15 μs). Au contraire, pour les **raies d'émission neutres de niveaux d'énergie de départ relativement bas**, les intensités d'émission atteignent un maximum pour une durée entre les deux impulsions Δt de 0,2 μs .

L'analyse de différentes raies avec le spectromètre à échelle généralise la tendance mentionnée dans le paragraphe précédent. Les résultats de la Figure 52 sont en adéquation avec ceux observés pour la raie de Mg II (280,27 nm - niveau d'énergie de départ de 12,1 eV [63]) et pour la raie de Mg I (285,21 nm - niveau d'énergie de départ de 4,4 eV [63]) pour lesquelles la durée optimale entre les deux impulsions a été déterminée respectivement à 10 μ s et à 0,2 μ s. De même qu'en géométrie orthogonale, l'optimisation de la durée entre les deux impulsions dépend du niveau d'énergie de départ des raies d'émission.

La Figure 53 montre les spectres enregistrés avec le spectromètre à échelle Mechelle 5000/ISTAR (GEN II WR) entre 510 nm et 523 nm. Etant donné notre dispositif expérimental et notamment notre géométrie de collection (à travers le dernier miroir dichroïque réfléchissant la longueur d'onde de 532 nm), l'émission du plasma est fortement coupée autour de cette valeur. Cependant, le spectromètre Mechelle 5000/ISTAR assure la détection de raies d'émission dans cette zone spectrale avec une grande sensibilité. L'utilisation de ce spectromètre s'avère particulièrement intéressante pour déterminer le comportement de raies de Cu I et de Mg I (voir Figure 53).

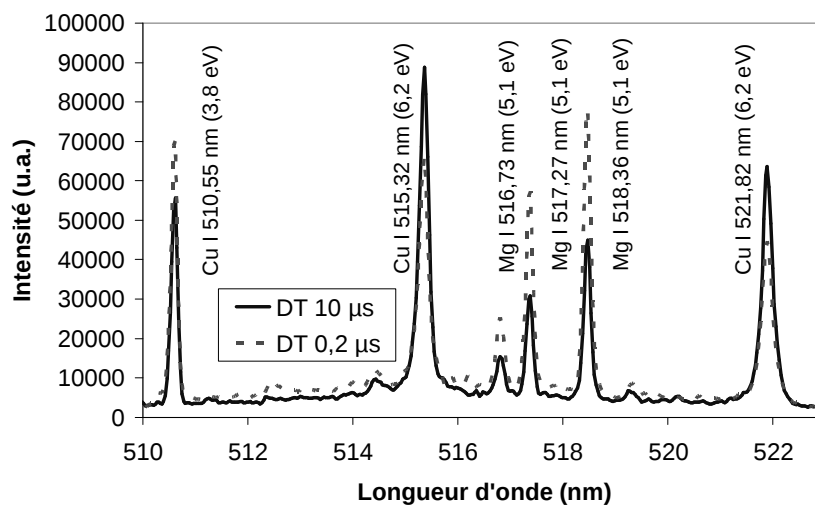


Figure 53 : Spectres des raies de Cu I et de Mg I obtenus avec le spectromètre Mechelle 5000/ISTAR (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 3 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

Les raies de bas niveaux d'énergie de départ, telles que les raies de Cu I (510,55 nm - niveau d'énergie de départ de 3,8 eV [63]) ou de Mg I (516,73 nm - niveau d'énergie de départ de 5,1 eV [63]), voient leurs intensités d'émission augmenter pour une durée entre les deux impulsions de 0,2 μ s.

A l'opposé, les raies de plus hauts niveaux d'énergie de départ, comme la raie de Cu I (515,32 nm - niveau d'énergie de départ de 6,2 eV [63]), émettent plus fortement pour une durée entre les deux impulsions de 10 μ s. Le spectromètre Mechelle 5000/ISTAR permet de préciser expérimentalement le **niveau d'énergie de départ limite** (environ 6 eV), à partir duquel les raies d'émission passent par un maximum d'intensité pour une durée entre les deux impulsions de 10 μ s en géométrie colinéaire.

➤ Dans les expériences de double impulsion en **géométrie colinéaire**, les intensités d'émission des **raies neutres de niveaux d'énergie de départ inférieurs à 6 eV** atteignent un maximum pour une durée entre les deux impulsions de 0,2 μ s. Les **raies ioniques** et les **raies neutres de niveaux d'énergie de départ supérieurs à 6 eV** passent par un maximum d'émission pour une durée entre les deux impulsions de 10 μ s.

III.2.2.1.2.2. Raies de l'atmosphère

Le spectromètre Mechelle 5000/ISTAR offre aussi la possibilité de détecter des raies de l'atmosphère dans la région IR, telles que les raies de N I (742,36 nm - niveau d'énergie de départ de 12,0 eV ; 821,63 nm - niveau d'énergie de départ de 11,9 eV ; 870,33 nm - niveau d'énergie de départ de 11,8 eV [63]) et le triplet d'O I (777,41 nm - niveau d'énergie de départ de 11,0 eV [63]). La Figure 54 illustre l'évolution des intensités d'émission de raies de l'atmosphère en fonction de la durée entre les deux impulsions.

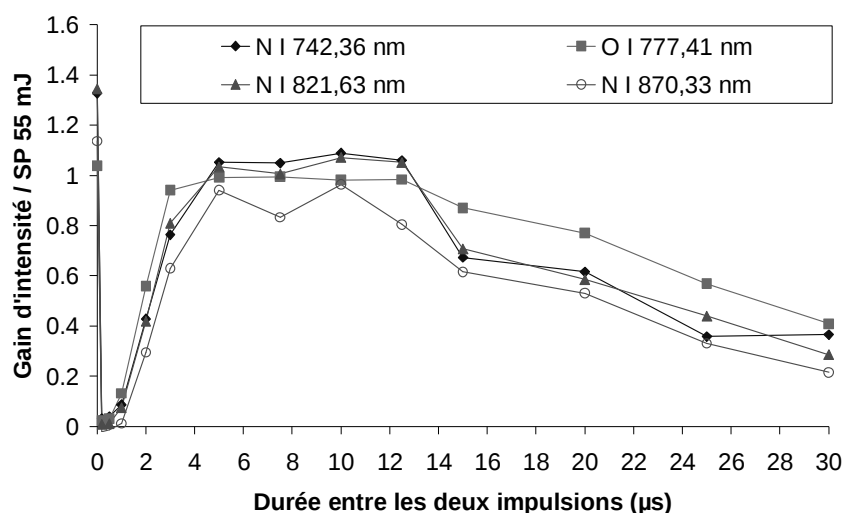


Figure 54 : Influence de la durée entre les deux impulsions Δt pour les raies de l'atmosphère (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 3 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 4 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

Dans les expériences de double impulsion en géométrie colinéaire, les courbes correspondant aux raies de l'atmosphère ont une allure similaire à celle obtenue pour les raies neutres de hauts niveaux d'énergie de départ. En comparaison aux expériences SP 110 mJ, une diminution de l'émission des raies de l'atmosphère apparaît en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ), spécialement pour de courtes durées entre les deux impulsions. En effet, comme le montre la Figure 12, l'émission des raies de l'atmosphère augmente d'environ un facteur 2 en doublant l'énergie laser en simple impulsion.

Néanmoins, en double impulsion, les raies de l'atmosphère ne suivent pas la même corrélation (en terme de gain d'intensité en fonction de E_k^*) que les raies d'émission détectées dans des cibles en aluminium (voir Figure 52). Ainsi, l'approche de la double impulsion en géométrie colinéaire induit un **changement de l'environnement d'analyse**. Ces résultats sont en accord avec les travaux de la littérature (c.f. paragraphe I.3.4), notamment avec ceux de Cristoforetti et al. [34] qui ont annoncé une baisse de l'émission du triplet d'O I avec la durée entre les deux impulsions.

III.2.2.1.3. Influence du délai de déclenchement de la caméra t_d

En comparant la Figure 50 avec la Figure 51, on peut remarquer que les gains mesurés en double impulsion dépendent clairement des paramètres temporels appliqués. De même qu'en géométrie orthogonale, toutes les expériences en géométrie colinéaire doivent être systématiquement optimisées en terme de délai de déclenchement de la caméra pour déterminer l'efficacité réelle de l'approche de la double impulsion en comparaison au schéma classique en simple impulsion.

III.2.2.2. Interprétation des résultats

III.2.2.2.1. Influence de la durée entre les deux impulsions

A partir de nos travaux et de la littérature (c.f. paragraphe I.3.4), des hypothèses peuvent être émises pour interpréter les deux durées optimales entre les deux impulsions observées en géométrie colinéaire. Deux régimes d'interaction laser-plasma peuvent être introduits en fonction de la durée entre les deux impulsions : $0 \mu s < \Delta t \leq 1 \mu s$ et $\Delta t > 1 \mu s$.

Dans nos études, pour deux impulsions simultanées (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0 \mu s$), le schéma de double impulsion n'est pas strictement équivalent au schéma de simple impulsion avec une énergie de 110 mJ (SP 110 mJ). Ce résultat peut s'expliquer par la différence de tailles des faisceaux laser. Ainsi, ce cas (CG - $\Delta t = 0 \mu s$) n'est pas considéré comme un autre régime d'interaction laser-plasma en comparaison aux autres durées entre les deux impulsions ($0 \mu s < \Delta t \leq 1 \mu s$ et $\Delta t > 1 \mu s$).

En géométrie colinéaire, les **deux régimes d'interaction laser-plasma** sont liés à la **capacité du plasma préexistant à absorber la seconde impulsion**. Nous avons vu que l'absorptivité d'un plasma produit à partir d'un rayonnement de longueur d'onde 532 nm n'était significative que pour de courts délais temporels, inférieurs à 1 μs (voir paragraphe III.1.1.3.1). Ainsi, une seconde impulsion n'est susceptible d'interagir avec un plasma préexistant que pour de courts délais temporels. Pour des délais temporels supérieurs, un autre régime d'interaction laser-plasma intervient [115].

En géométrie colinéaire, à la différence de la géométrie orthogonale avec le schéma du reclaquage dans le plasma, les étapes d'ablation et d'excitation par la seconde impulsion ne sont pas séparées pour de courtes durées entre les deux impulsions. En géométrie colinéaire, le **premier régime d'interaction laser-plasma** correspond à des durées entre les deux impulsions comprises entre 0 μs et 1 μs (**$0 \mu s < \Delta t \leq 1 \mu s$**), lorsque le **plasma préexistant peut interagir avec la seconde impulsion**. Les profils temporels donnés au paragraphe III.2.1 confirment l'absorption de la deuxième impulsion par le premier plasma via la réaugmentation du fond continu pour de courtes durées entre les deux impulsions.

Par ailleurs, pour de telles durées entre les deux impulsions ($0 \mu s < \Delta t \leq 1 \mu s$), bien qu'une partie de l'énergie de la deuxième impulsion soit absorbée, une autre partie peut traverser le plasma préexistant et interagir avec la surface de la cible liquide [28]. De même que St-Onge et al. [28], nous avons pu noter des effets d'éclaboussures et de fortes projections de matière à l'origine de hauts rebords pour les cratères formés. Pour de courtes durées entre les deux impulsions, l'approche de la double impulsion en géométrie colinéaire provoquerait une **hausse de la quantité de matière ablatée** et ainsi une densité d'espèces plus forte serait produite dans le second plasma.

Le **second régime d'interaction laser-plasma** correspond à une durée entre les deux impulsions supérieure à $1\ \mu\text{s}$ ($\Delta t > 1\ \mu\text{s}$). Pour de telles durées entre les deux impulsions, **le plasma formé à partir de la première impulsion est essentiellement transparent vis-à-vis de la deuxième impulsion**. La seconde impulsion interagit de moins en moins avec le plasma préexistant. D'ailleurs, aucune réaugmentation de l'émission du fond continu n'apparaît sur les profils temporels mesurés pour des durées entre les deux impulsions de $5\ \mu\text{s}$ et $10\ \mu\text{s}$.

Cependant, des augmentations d'intensité des raies d'émission sont observées pour des durées entre les deux impulsions $\Delta t > 1\ \mu\text{s}$ (c.f. Figure 52). Les processus physiques expliquant les augmentations d'émission peuvent être liés à la modification de l'atmosphère d'analyse par la première impulsion (voir paragraphe I.3.4). Pour une durée entre les deux impulsions $\Delta t > 1\ \mu\text{s}$, l'efficacité de la double impulsion en géométrie colinéaire pourrait provenir de la création d'une **atmosphère raréfiée**. Un mécanisme proche de celui rencontré dans le schéma basé sur le claquage atmosphérique de pré-ablation serait alors impliqué [85, 95, 96]. En effet, la durée optimale entre les deux impulsions a été déterminée autour de $-15\ \mu\text{s}$ dans le cadre des expériences sur le claquage atmosphérique de pré-ablation en géométrie orthogonale [85, 95, 96], ce qui montre un changement de l'atmosphère pendant un temps relativement long à l'échelle de l'ablation.

➤ Dans le cadre de l'approche de la double impulsion en **géométrie colinéaire**, **deux différents régimes d'interaction laser-plasma** peuvent être proposés en fonction de la durée entre les deux impulsions : $0\ \mu\text{s} < \Delta t \leq 1\ \mu\text{s}$ et $\Delta t > 1\ \mu\text{s}$.

III.2.2.2.2. Corrélation entre les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission et les gains obtenus en double impulsion

Les gains d'intensité induits par les expériences de double impulsion (CG 55+55 mJ) avec des durées entre les deux impulsions de $0,2\ \mu\text{s}$ et $10\ \mu\text{s}$ sont représentés en fonction des niveaux d'énergie de départ E_k^* des raies d'émission sur la Figure 55 et sont reportés dans le **Tableau 22**. Les gains d'intensité sont donnés pour des raies non auto-absorbées correspondant à des concentrations en éléments inférieures à $0,1\ \%$ sauf pour l'aluminium.

De plus, les données expérimentales obtenues avec une énergie d'ablation de 110 mJ en simple impulsion (SP 110 mJ) sont incluses dans le **Tableau 22**. Elles confirment la relation linéaire entre l'énergie d'ablation et les intensités d'émission en simple impulsion. Dans le schéma classique de simple impulsion, doubler l'énergie d'ablation de 55 mJ à 110 mJ produit une hausse d'intensité d'environ un facteur 1,8 quelle que soit la raie d'émission. En simple impulsion, l'augmentation de l'énergie d'ablation ne modifie pas la répartition des espèces neutres et ioniques sur les différents niveaux d'énergie de départ.

Pour les expériences de double impulsion avec une durée entre les deux impulsions de 0,2 μs (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu\text{s}$), les hausses d'intensité sont d'autant plus fortes que les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission sont bas. Par conséquent, seules les intensités des raies neutres de bas niveaux d'énergie de départ voient leurs intensités augmenter. Les augmentations sont relativement faibles, environ d'un facteur 2 à 2,5 en comparaison aux expériences SP 55 mJ.

A l'opposé, pour une **durée entre les deux impulsions de 10 μs** (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu\text{s}$), **plus les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission sont élevés, plus les gains d'intensité mesurés sont importants**. D'autres travaux dans la littérature ont mentionné une conclusion similaire pour l'approche de la double impulsion en géométrie colinéaire avec des durées entre les deux impulsions élevées [28, 35].

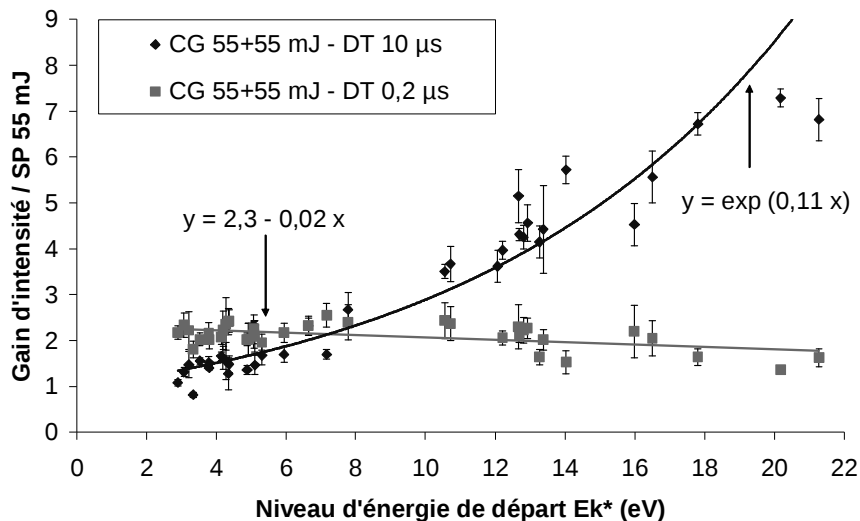


Figure 55 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ de raies d'émission en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ) (délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μs ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μs ; durée entre les deux impulsions : 0,2 μs et 10 μs ; temps d'exposition : 1 s) [114].

Les hausses d'intensité données dans le **Tableau 22** sont modérées, en accord avec les travaux de Burakov et al. [103] et de Cristoforetti et al. [34]. Pour des matrices en aluminium, Burakov et al. [103] ont trouvé une amélioration de l'intensité d'émission d'environ un facteur 4 pour la raie d'Al II (358,66 nm - niveau d'énergie de départ de 21,3 eV [63]), une raie ionique de très haut niveau d'énergie de départ. Cristoforetti et al. [34] ont reporté une augmentation d'un facteur 3 pour la raie de Cu II (224,70 nm - niveau d'énergie de départ de 16,0 eV [63]) pour des échantillons de laiton. En comparaison, les travaux de St-Onge et al. [28] ont annoncé des gains d'intensité atteignant jusqu'à un facteur 100 pour la raie d'Al II (281,62 nm - niveau d'énergie de départ de 17,8 eV [63]) pour des cibles en aluminium. La différence de gains avec nos mesures pourrait être liée aux choix des paramètres temporels. St-Onge et al. [28] ont utilisé une porte de mesure de 0,5 μ s alors que nous avons acquis nos spectres avec une porte de mesure de 30 μ s, ce qui moyenne les hausses d'intensité et peut les atténuer.

Tableau 22 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu$ s et 10 μ s) pour une sélection de raies d'émission.

Raie	Niveau d'énergie de départ E_k^* (eV)	Gain d'intensité CG 55+55 mJ $\Delta t = 0,2 \mu$ s	Gain d'intensité CG 55+55 mJ $\Delta t = 10 \mu$ s	Gain d'intensité SP 110 mJ
Mn I 403,30 nm	3,08	$2,3 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,3$
Cu I 327,39 nm	3,79	$2,2 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
Fe I 373,49 nm	4,20	$2,2 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$
Mg I 285,21 nm	4,35	$2,4 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$
Si I 288,17 nm	5,08	$2,3 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
Ti II 323,45 nm	10,72	$2,4 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$
Mg II 280,27 nm	12,07	$2,7 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$
Fe II 259,95 nm	12,67	$2,3 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,1$
Mn II 294,92 nm	12,81	$2,2 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,1$
Cu II 224,70 nm	15,99	$2,2 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,3$
Mg II 279,08 nm	16,51	$2,1 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,3$
Al II 281,62 nm	17,80	$1,6 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$
Al II 358,66 nm	21,28	$1,6 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$

III.2.2.2.3. Méthode de Saha-Boltzmann

De même qu'en géométrie orthogonale, la méthode de Saha-Boltzmann a été mise en œuvre en vue de l'évaluation des paramètres physiques du plasma. Les données physiques établies à partir des tracés des droites de Saha-Boltzmann sont listées dans le **Tableau 23**.

Tableau 23 : Paramètres physiques du plasma déterminés à partir de la méthode de Saha-Boltzmann en simple impulsion (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ et $10 \mu s$).

Configuration	Température T (K) déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann	Densité électronique $N_e (\times 10^{17} \text{ cm}^{-3})$ déterminée à partir de la méthode de Saha-Boltzmann
SP 55 mJ	6780 ± 30	3,7
SP 110 mJ	6830 ± 30	3,7
CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$	6770 ± 60	3,7
CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$	7240 ± 20	3,7

Quelle que soit la configuration étudiée, on ne remarque aucune modification de la valeur de la densité électronique. Au contraire, des comparaisons peuvent être réalisées concernant l'évolution des températures du plasma en simple et en double impulsion.

Pour le schéma classique de simple impulsion, en accord avec la littérature, l'augmentation de l'énergie d'ablation de 55 mJ à 110 mJ ne change pratiquement pas la température du plasma. Pour le schéma de double impulsion avec une durée entre les deux impulsions de $0,2 \mu s$ (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$), aucune modification flagrante de la température du plasma n'est trouvée. Par contre, en double impulsion **avec une durée entre les deux impulsions de $10 \mu s$** (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$), une **élévation d'environ 7 % de la température du plasma** est déterminée en comparaison aux expériences SP 55 mJ.

III.2.2.2.4. Modèle physique

Pour renforcer l'interprétation des résultats donnés sur la Figure 55 et dans le Tableau 22, notre modèle physique est appliqué. A partir du **Tableau 23**, on peut supposer une faible différence de température entre le cas SP 55 mJ et les cas SP 110 mJ et CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$. Ainsi, les données relatives aux schémas SP 110 mJ et CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ sont modélisées à partir de l'Equation 10 selon une relation linéaire. Par contre, pour le schéma CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$, les points expérimentaux sont reproduits à partir de l'Equation 9 selon une fonction exponentielle. Les deux paramètres utilisés (T et B) pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission sont reportés dans le **Tableau 24** (voir équations indiquées sur la Figure 55). La température $T_{SP\ 55\ mJ}$ est choisie comme référence dans le modèle physique.

Tableau 24 : Paramètres appliqués pour reproduire la corrélation obtenue entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.

Configuration	Température T (K) utilisée dans le modèle physique	Constante B utilisée dans le modèle physique
SP 55 mJ	6780	
SP 110 mJ	6780	1,8
CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$	6760	2,3
CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$	7250	1,0

Dans le cadre des expériences de simple impulsion, les données relatives à SP 110 mJ sont reproduites sans modifier la température du plasma en comparaison à SP 55 mJ. Les gains d'intensité obtenus en doublant l'énergie d'ablation de 55 mJ à 110 mJ sont liés à une augmentation de la densité d'espèces dans le plasma (voir paragraphe I.2.5.3.2.2).

De la même manière, pour les expériences de double impulsion CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$, la température du plasma ne change pas en comparaison aux expériences SP 55 mJ. De même que pour le cas SP 110 mJ, les hausses des intensités d'émission proviendraient d'une augmentation de la quantité de matière ablatée.

Au contraire, pour les expériences de double impulsion CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$, les augmentations d'intensité peuvent être corrélés aux niveaux d'énergie de départ des raies d'émission en considérant une élévation d'environ 7 % de la température en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$) comparée à celle évaluée en simple impulsion (SP 55 mJ). Par contre, l'approche CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$ ne modifie pas la quantité de matière ablatée par rapport à SP 55 mJ.

Cette étude montre que les mécanismes impliqués dans les expériences CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$ diffèrent significativement par rapport à ceux impliqués dans les expériences CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$. De plus, le modèle physique fournit des résultats en adéquation avec les hypothèses postulées au paragraphe III.2.2.2.1.

➤ De même qu'en géométrie orthogonale, les expériences de double impulsion en géométrie colinéaire CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$ conduisent à une **élévation de la température du plasma**.

III.2.2.3. Performances analytiques

Les performances analytiques du système développé ont été caractérisées pour les schémas de simple et de double impulsion avec le spectromètre ESA 3000. Comme dans la section III.1.1.4, six mesures ont été faites pour chaque point des droites d'étalonnage (seuil de confiance de 95 %). Les paramètres temporels optimisés ont été appliqués pour des analyses avec le spectromètre ESA 3000 (voir paragraphe III.2.2.2.2). Les limites de détection établies simultanément pour des échantillons d'aluminium sont reportées dans le Tableau 25 pour différents éléments (fer, magnésium, silicium, cuivre) en simple impulsion (SP 55 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ et $10 \mu s$). En exemple, les droites d'étalonnage sont présentées en Figure 56 pour la raie de Mg II (280,27 nm).

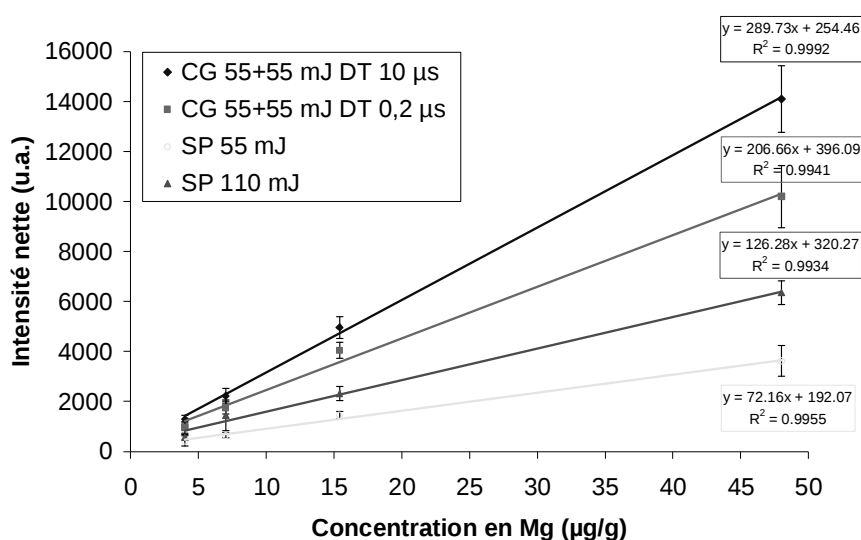


Figure 56 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Mg II (280,27 nm) en simple impulsion (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ et $\Delta t = 10 \mu s$) pour des échantillons d'aluminium (mêmes paramètres que sur la Figure 55).

Tableau 25 : Limites de détection LDD obtenues simultanément avec le spectromètre à échelle pour les expériences de simple et de double impulsion en géométrie colinéaire.

Raie	Niveau d'énergie de départ E_k^* (eV)	LDD ($\mu g/g$) avec SP 55 mJ	LDD ($\mu g/g$) avec CG 55+55 mJ $\Delta t = 0,2 \mu s$	LDD ($\mu g/g$) avec CG 55+55 mJ $\Delta t = 10 \mu s$
Fe II 259,94 nm	12,67	55	40	20
Mg II 279,56 nm	12,07	0,3	0,3	0,1
Si I 288,17 nm	5,08	18	8	7
Cu I 327,39 nm	3,79	5	3	4

Les augmentations des pentes des droites d'étalonnage sont en accord avec les gains d'intensité annoncés dans le **Tableau 22**. En comparaison au schéma de simple impulsion SP 55 mJ, l'approche de la double impulsion avec une durée entre les deux impulsions de 0,2 μ s (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu$ s) induit une diminution modérée des limites de détection (d'environ un facteur 1,5-2) lorsque des raies neutres sont utilisés pour les étalonnages (c.f. raie de Cu I). A l'opposé, l'approche de la double impulsion avec une durée entre les deux impulsions de 10 μ s (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu$ s) améliore la sensibilité des éléments émettant des raies ioniques d'environ un facteur 3 (comme pour les raies de Fe II et de Mg II).

III.2.2.4. Effets de l'auto-absorption

Outre les problèmes de sensibilité pour la détection d'éléments en traces, l'une des difficultés des analyses en AL/SEO concerne le phénomène d'auto-absorption des raies d'émission pour de fortes teneurs en éléments. L'auto-absorption contribue en effet à la saturation de l'intensité de raies d'émission pour de fortes concentrations (voir paragraphe I.2.4.3).

La Figure 57 donne les spectres centrés à 309 nm où sont présents deux raies résonantes d'Al I [63] en simple impulsion (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu$ s et 10 μ s) de manière à représenter les différents types de comportements observés en géométrie colinéaire.

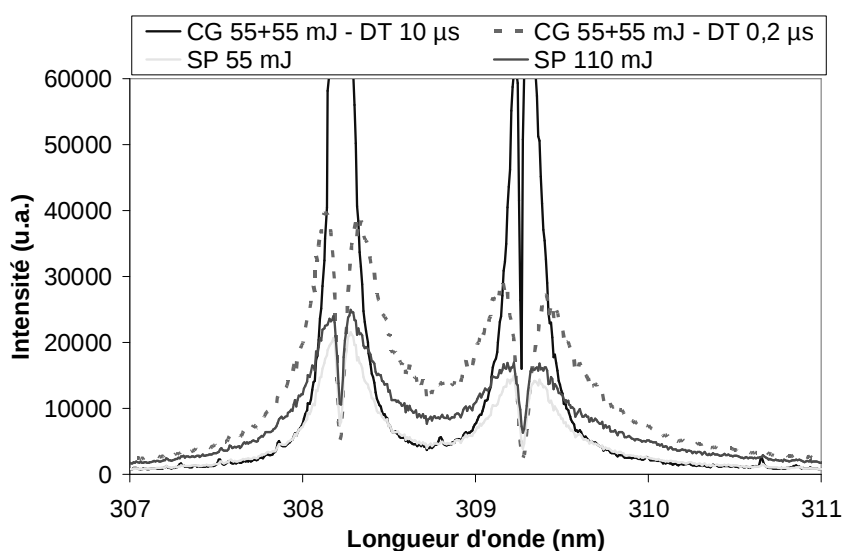


Figure 57 : Spectres centrés à 309 nm obtenus en simple impulsion (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu$ s et 10 μ s).

De même qu'en simple impulsion (SP 110 mJ), pour CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$, les raies d'Al I sont fortement auto-absorbées et élargies. Au contraire, pour CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu s$, l'effet d'auto-absorption et l'élargissement des raies sont moins prononcés. Comme il a été constaté une modification de l'effet d'auto-absorption sur les raies résonantes d'Al I (308,21 nm et 309,27 nm), il a été décidé d'étudier plus particulièrement l'influence de l'approche de la double impulsion sur le phénomène d'auto-absorption.

La Figure 58 correspond aux droites d'étalonnage établies pour de faibles concentrations en cuivre pour les expériences de simple impulsion (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et de double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ et $\Delta t = 10 \mu s$).

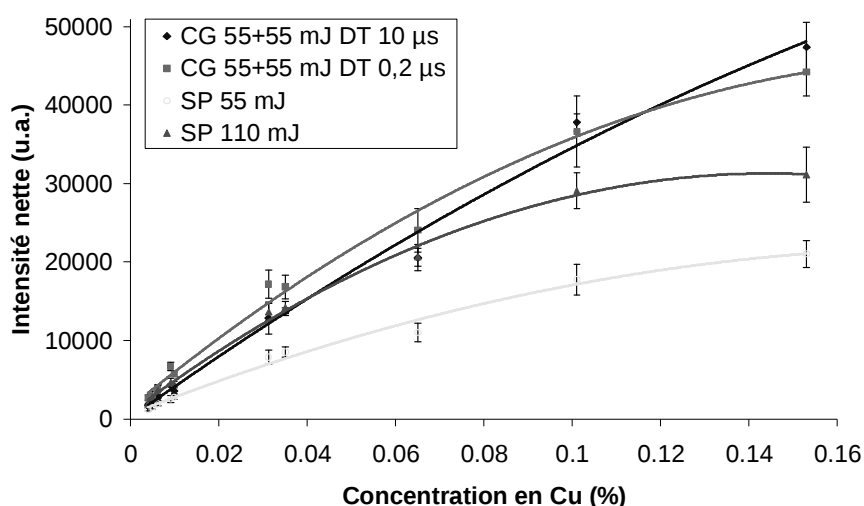


Figure 58 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Cu I (327,39 nm) pour de faibles concentrations en simple (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ et $\Delta t = 10 \mu s$) pour des échantillons d'aluminium (délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μs ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μs ; temps d'exposition : 1 s).

La raie de Cu I (327,39 nm - niveau d'énergie de départ de 3,8 eV - niveau d'énergie d'arrivée de 0 eV [63]) est particulièrement sensible à l'effet d'auto-absorption. Ainsi, quelle que soit l'approche utilisée, l'effet d'auto-absorption se manifeste par un infléchissement de la pente de la droite d'étalonnage pour des concentrations en cuivre supérieures à 0,05 %.

En augmentant l'énergie d'ablation de 55 mJ à 110 mJ, une hausse de l'intensité d'émission de la raie de Cu I d'environ un facteur 1,8 est observée pour de faibles concentrations en cuivre. Pour des teneurs en cuivre supérieures à 0,05 %, la pente de la droite d'étalonnage diminue pour les expériences SP 110 mJ en raison du phénomène d'auto-absorption.

L'augmentation de l'énergie d'ablation en simple impulsion provoque une hausse de la quantité de matière ablatée [85] et ainsi une saturation du niveau d'excitation plus forte de la raie de Cu I. Pour les expériences CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu\text{s}$, la droite d'étalonnage a la même allure que celle déterminée en SP 110 mJ, mais l'auto-absorption est moins marquée, probablement en raison de la modification de l'environnement d'analyse illustrée sur la Figure 54. Pour des teneurs inférieures à 0,05 % en cuivre, on peut remarquer que les signaux d'émission obtenus avec l'approche CG - $\Delta t = 0,2 \mu\text{s}$ sont plus élevés que ceux mesurés avec l'approche CG - $\Delta t = 10 \mu\text{s}$. Par contre, par rapport aux expériences CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu\text{s}$, l'effet d'auto-absorption est moins important avec les expériences CG 55+55 mJ - $\Delta t = 10 \mu\text{s}$ (en accord avec le paragraphe III.2.2.2.1), d'où les gains d'intensité légèrement meilleurs pour des concentrations supérieures à 0,05 % en cuivre.

La même étude que sur la Figure 40 a été faite concernant l'effet de l'auto-absorption sur l'optimisation de la durée entre les deux impulsions en géométrie colinéaire (c.f. paragraphe III.1.1.5).

La Figure 59 montre l'influence de la durée entre les deux impulsions pour des raies auto-absorbées de Mg I (285,21 nm) et de Cu I (327,39 nm) en comparaison à une raie non auto-absorbée de Fe I (373,49 nm).

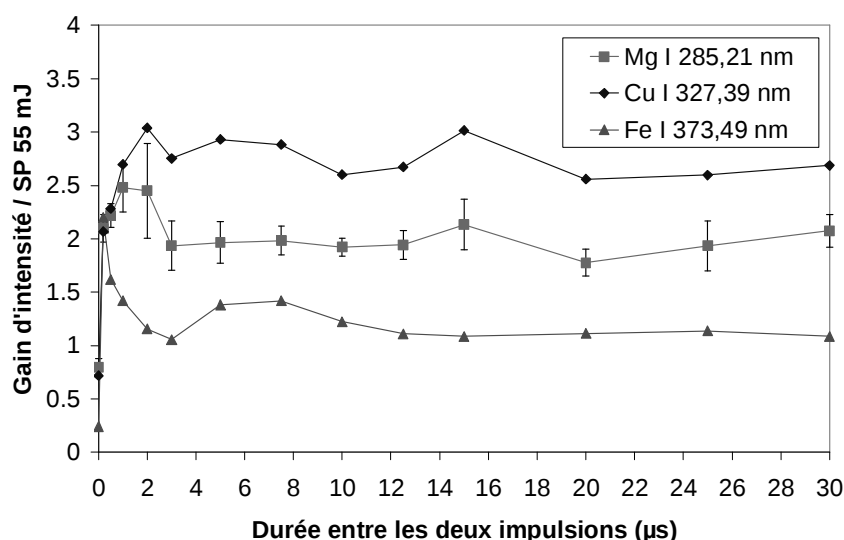


Figure 59 : Influence de la durée entre les deux impulsions sur des raies auto-absorbées de Mg I (285,21 nm) et de Cu I (327,39 nm) en comparaison à une raie non auto-absorbée de Fe I (373,49 nm) (mêmes paramètres que sur la Figure 52).

Contrairement au schéma du reclaquage dans le plasma en géométrie orthogonale (voir paragraphe III.1.1.5), les expériences de double impulsion en géométrie colinéaire modifient l'intensité d'émission des raies neutres auto-absorbées, comme les raies de Mg I (285,21 nm) et de Cu I (327,39 nm). Une différence de comportements entre les raies neutres auto-absorbées et les raies neutres non auto-absorbées est révélée à partir de la Figure 59. Ainsi, les raies neutres non auto-absorbées, comme la raie de Fe I (373,49 nm), atteignent un maximum pour une durée entre les deux impulsions de 0,2 μ s. Par contre, les raies neutres auto-absorbées, telles que les raies de Mg I (285,21 nm) et de Cu I (327,39 nm), ont le même comportement que les raies ioniques vis-à-vis de l'influence de la durée entre les deux impulsions. Elles passent alors par un optimum pour des durées entre les deux impulsions $\Delta t > 1 \mu$ s.

La Figure 60 confirme la tendance évoquée sur la Figure 58 et la Figure 59 à partir des courbes d'étalonnage établies pour de fortes concentrations en cuivre (jusqu'à 5 %).

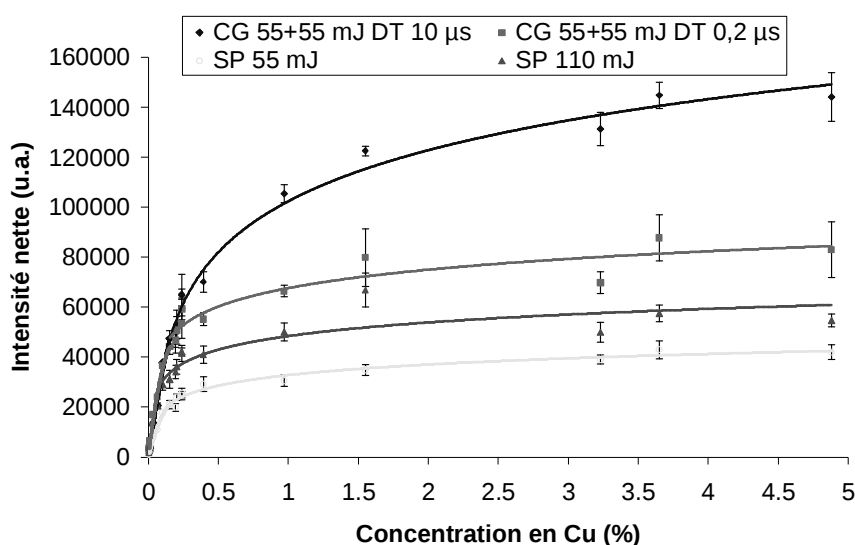


Figure 60 : Courbes d'étalonnage établies pour la raie de Cu I (327,39 nm) pour de fortes concentrations en simple (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu$ s et $\Delta t = 10 \mu$ s) pour des échantillons d'aluminium (délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

Pour les raies d'émission de bas niveaux d'énergie de départ, l'intensité de saturation est supérieure pour l'approche CG - $\Delta t = 10 \mu$ s en comparaison aux autres approches. Ainsi, en comparaison au schéma SP 55 mJ, pour la raie de Cu I (327,39 nm), un gain d'intensité d'environ un facteur 3 est observé pour des concentrations supérieures à 1 % en cuivre alors qu'une hausse d'environ un facteur 1,5 est mesurée pour des concentrations inférieures à 0,02 % en cuivre.

L'approche CG - $\Delta t = 10 \mu s$ assure une réduction de l'auto-absorption des raies d'émission de bas niveaux d'énergie de départ.

De plus, les expériences CG - $\Delta t = 10 \mu s$ permettent de **tracer des droites d'étalonnage avec des gammes linéaires plus importantes** pour les raies de niveaux d'énergie de départ relativement élevés. A titre d'exemple, sur la Figure 61, aucune saturation de la raie de Si I (390,55 nm - niveau d'énergie de départ de 5,1 eV - niveau d'énergie d'arrivée de 1,9 eV [63]) n'est notée : la gamme linéaire de la droite d'étalonnage s'étend jusqu'à 14 % pour la quantification du Si contenu en fortes teneurs dans les échantillons d'aluminium.

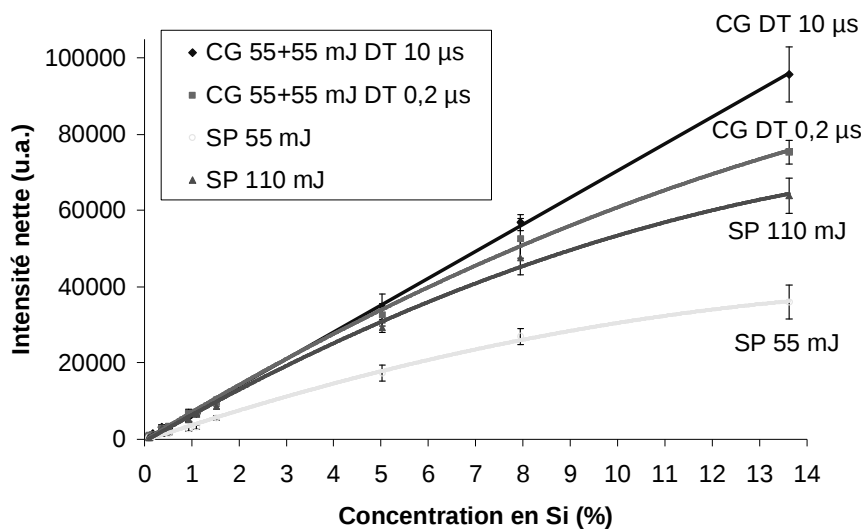


Figure 61 : Droites d'étalonnage établies pour la raie de Si I (390,55 nm) en simple (SP 55 mJ et SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0,2 \mu s$ et $\Delta t = 10 \mu s$) pour des échantillons d'aluminium (mêmes paramètres que sur la Figure 60).

En conséquence, les expériences de double impulsion CG - $\Delta t = 10 \mu s$ diminuent la saturation des intensités des raies d'émission. Ce résultat est en adéquation avec l'hypothèse postulée sur le changement de l'atmosphère d'analyse en géométrie colinéaire (c.f. paragraphe I.3.4) et avec les travaux de Sallé et al. [16] (voir paragraphe I.2.5.2).

➤ En **géométrie colinéaire**, l'environnement créé en double impulsion serait équivalent à une atmosphère sous pression réduite, d'où l'**augmentation des signaux d'émission** et la **réduction de l'auto-absorption**, ce qui peut s'avérer intéressant pour mesurer les concentrations d'éléments mineurs et majeurs. Jusqu'à présent, dans la littérature, aucun article n'a souligné une telle conclusion sur l'effet d'auto-absorption en double impulsion.

III.2.2.5. Bilan sur la géométrie colinéaire

Les expériences de double impulsion en **géométrie colinéaire** se caractérisent par **deux valeurs optimales de la durée entre les deux impulsions**. Les raies d'émission ioniques et les raies d'émission neutres de niveaux d'excitation supérieurs à 6 eV atteignent un maximum d'émission pour une durée entre les deux impulsions d'environ **10 μ s**. Les raies d'émission neutres de niveaux d'excitation inférieurs à 6 eV voient leurs intensités augmenter pour une durée entre les deux impulsions de **0,2 μ s**. Les deux valeurs optimales de la durée entre les deux impulsions sont liées à la **capacité d'absorption du premier plasma vis-à-vis de la seconde impulsion**.

Pour une durée entre les deux impulsions de **0,2 μ s** (même valeur que pour le schéma du reclaquage dans le plasma), le premier plasma peut interagir avec la deuxième impulsion, ce qui aboutit à l'**augmentation de la quantité de matière ablatée sans élévation de la température du plasma**. Les hausses d'intensité sont alors privilégiées pour les raies neutres de niveaux d'énergie de départ inférieurs à 6 eV. Cependant, cette configuration s'avère relativement peu adéquate pour l'augmentation des raies d'émission neutres en raison des violentes projections de matière et des éclaboussures créées. De plus, les phénomènes d'aspersion sont relativement mal compris.

Pour une durée entre les deux impulsions de **10 μ s** (valeur du même ordre de grandeur que pour le schéma de claquage atmosphérique de pré-ablation), la **formation d'une atmosphère réduite** par la première impulsion induit une **élévation de la température** du second plasma **sans changement de la quantité de matière ablatée**. Pour une telle durée entre les deux impulsions de 10 μ s, une corrélation est établie entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ selon une fonction croissante. Les augmentations des intensités d'émission sont alors plus particulièrement prononcées pour les raies de hauts niveaux d'énergie de départ. Par ailleurs, une réduction de l'effet d'auto-absorption est obtenue.

III.3. Bilan

A partir d'analyses globales, la technique de la double impulsion laser a été étudiée sur des **échantillons de référence en aluminium** selon différentes géométries des deux faisceaux laser (géométrie orthogonale et géométrie colinéaire).

Les **paramètres temporels** jouent un **rôle essentiel dans l'évaluation de l'efficacité de l'approche de la double impulsion**. De plus, les gains d'intensité produits en double impulsion dépendent du délai de déclenchement du détecteur. Quelle que soit la configuration utilisée en double impulsion, l'optimisation de la durée entre les deux impulsions dépend du niveau d'énergie de départ des raies d'émission.

Afin de comparer les résultats établis dans chaque configuration, la géométrie colinéaire a finalement été développée dans les mêmes conditions opératoires que pour la géométrie orthogonale, en terme d'énergie laser (110 mJ pour chaque impulsion) et de focale pour la lentille de focalisation (10 cm) (voir paragraphe II.2.1). Aucun changement flagrant des résultats n'a été constaté concernant l'influence de la durée entre les deux impulsions.

La Figure 62 résume les gains d'intensité obtenus en **géométrie orthogonale** (reclaquage dans le plasma et claquage atmosphérique de pré-ablation) et en **géométrie colinéaire**.

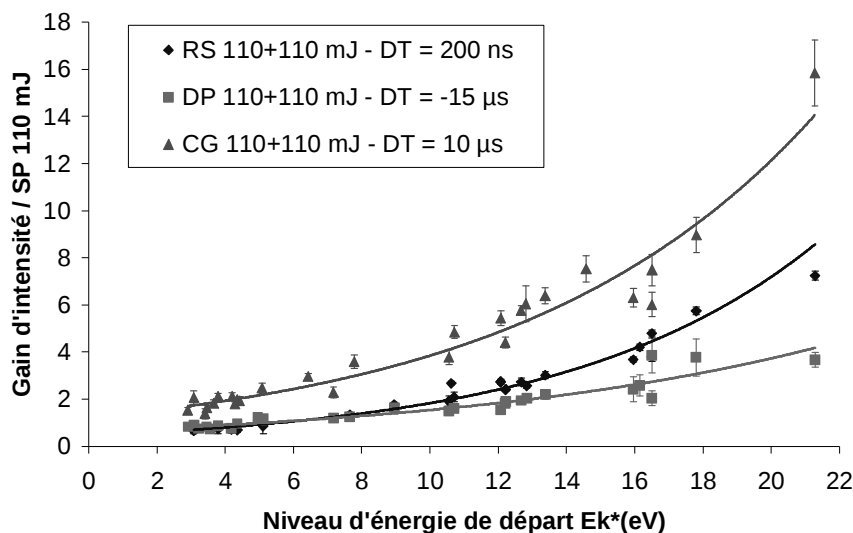


Figure 62 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ de raies d'émission en géométrie orthogonale (RS 110+110 mJ - $\Delta t = 200$ ns ; DP 110+110 mJ - $\Delta t = -15$ µs) et en géométrie colinéaire (CG 110+110 mJ - $\Delta t = 10$ µs).

Quelle que soit la géométrie étudiée, la technique de la double impulsion engendre une élévation de la température du plasma à l'origine de la **corrélation entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission selon une fonction croissante**. Seules les raies d'émission de hauts niveaux d'excitation sont affectées par les expériences de double impulsion, ce qui peut se révéler particulièrement intéressant pour la détection des halogènes (voir section I.2.4.2).

En comparaison à la géométrie colinéaire, la technique de la double impulsion en géométrie orthogonale est relativement difficile à mettre en œuvre. En particulier, l'optimisation de la focalisation du second faisceau constitue une étape délicate. Des problèmes purement géométriques apparaissent : des précautions doivent être prises pour ne pas réablater la cible avec le second faisceau. Les expériences en géométrie orthogonale sont effectuées sur le bord des échantillons. De plus, étant donnée la taille du plasma en micro-Al/SEO, la transposition de la technique de la double impulsion ne paraît pas envisageable en géométrie orthogonale pour des analyses localisées.

A partir de la Figure 62, on peut déduire que la **géométrie colinéaire** assure une **meilleure amélioration de la sensibilité analytique en AL/SEO** pour les éléments contenus en traces dans les échantillons d'aluminium. Néanmoins, les gains d'intensité mesurés sont modérés. Cette configuration permet aussi d'obtenir une **diminution de l'effet d'auto-absorption** pour des éléments présents en fortes concentrations et une gamme linéaire plus importante pour les alliages d'aluminium.

➤ En conclusion, la géométrie colinéaire a été retenue comme la configuration la plus appropriée pour le développement de la technique de la double impulsion laser.
--

Chapitre IV. Applications de la technique de la double impulsion laser en AL/SEO sur différents types de matériaux

Suite à l'étude des différentes configurations des faisceaux laser sur des échantillons de référence en **aluminium**, la technique de la double impulsion laser est appliquée sur d'**autres matériaux solides (verres synthétiques, roches, aciers, chlorure de sodium)** selon une géométrie colinéaire. L'objectif de cette deuxième phase de recherche vise à poursuivre la caractérisation de l'efficacité de la technique de la double impulsion laser et la compréhension de la diversité des résultats donnés dans la littérature.

Pour cela, la démarche développée sur les cibles en aluminium est utilisée quelle que soit la matrice analysée. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour les analyses sur les échantillons d'aluminium en géométrie colinéaire. L'énergie laser est maintenue à 55 mJ pour chaque impulsion. Des **analyses temporelles** sont réalisées à partir des profils temporels du fond continu et de raies d'émission afin d'examiner l'influence de la durée entre les deux impulsions. Ensuite, la durée entre les deux impulsions est optimisée à partir d'**analyses spectrales** avec le spectromètre à échelle ESA 3000. Puis, les **résultats** sont **interprétés** en précisant l'influence des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.

IV.1. Verres synthétiques

Le **verre synthétique** est sélectionné pour son intérêt dans le domaine nucléaire mais aussi environnemental. A partir des travaux de Fabre et al. [18], on peut supposer que le verre synthétique constitue un matériau simulant le comportement de nombreux matériaux géologiques, en particulier d'inclusions fluides naturelles (voir Figure 2).

IV.1.1. Optimisation des conditions opératoires

IV.1.1.1. Analyse temporelle

De la même manière que pour les échantillons d'aluminium, les profils temporels du fond continu sont donnés sur la Figure 63 pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour un échantillon de verre synthétique.

Pour deux impulsions simultanées CG 55+55 mJ - $\Delta t = 0 \mu s$, une hausse de l'intensité du fond continu d'un facteur 2 est observée par rapport à une seule impulsion SP 55 mJ.

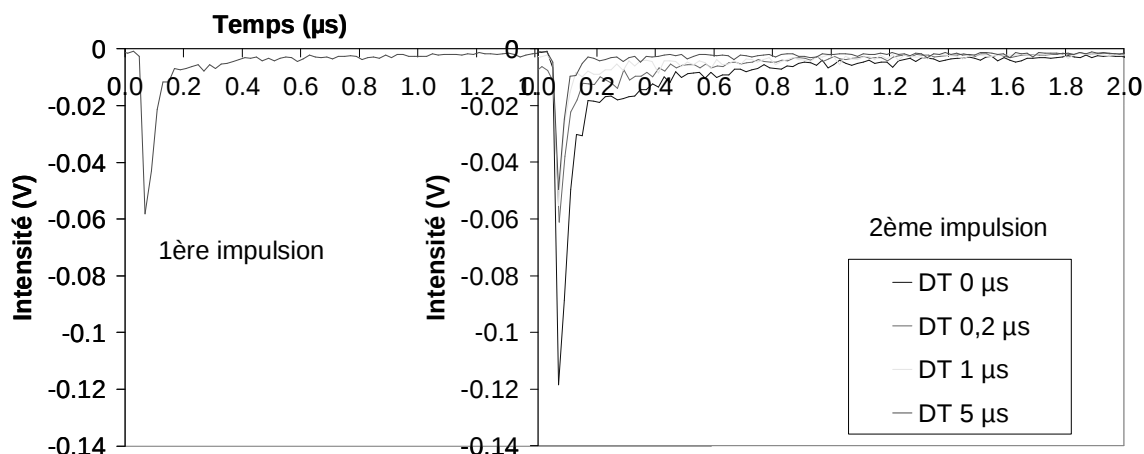


Figure 63 : Profils temporels du fond continu (287,4 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour un échantillon de verre.

On peut constater que l'émission du fond continu est quasiment nulle pour un délai temporel supérieur à 0,2 μs . Ainsi, contrairement à l'aluminium (c.f. Figure 48), l'émission du fond continu ne réaugmente pas de façon flagrante avec la seconde impulsion. Pour des durées entre les deux impulsions $\Delta t \geq 0,2 \mu s$, les profils temporels du fond continu pour chaque impulsion ont quasiment la même intensité. Dans le cas des verres, on peut donc supposer que la deuxième impulsion n'est pratiquement pas absorbée par le premier plasma pour des durées entre les deux impulsions $\Delta t \geq 0,2 \mu s$.

L'oxygène constitue l'élément majoritaire dans le verre synthétique (voir **Tableau 12**). Néanmoins, les profils temporels des raies les plus intenses d'O I (777,20 nm ; 777,41 nm ; 777,54 nm [61]) n'ont pas été établis en raison de la mauvaise sensibilité du tube photomultiplicateur dans la zone spectrale IR. Le silicium étant également un élément majeur dans le verre, la raie de Si I (288,16 nm - niveau d'énergie de départ de 5,1 eV [63]) a été choisie pour les études temporelles menées sur l'influence de la durée entre les deux impulsions (voir Figure 64). En raison de la concentration élevée en Si (environ 33 %), la raie de Si I (288,16 nm) peut être auto-absorbée. Cependant, comme il a été montré pour l'aluminium (c.f. paragraphe III.2.2.4), l'approche de la double impulsion induit une réduction de l'effet d'auto-absorption et une augmentation des intensités d'émission des raies neutres auto-absorbées (voir raies de Cu I (327,39 nm) et de Si I (390,55 nm)). Ainsi, on peut a priori supposer que l'émission de la raie de Si I (288,16 nm) est affectée par les expériences de double impulsion sur les verres.

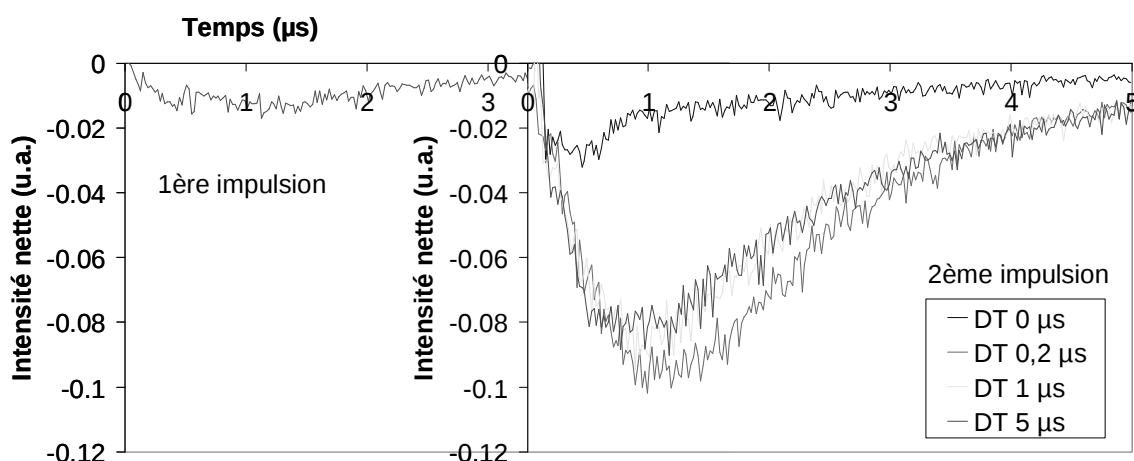


Figure 64 : Profils temporels de la raie de Si I (288,16 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour un échantillon de verre.

Quelle que soit la durée entre les deux impulsions $\Delta t \geq 0,2 \mu s$, le déclenchement de la seconde impulsion entraîne une forte hausse de l'intensité de la raie de Si I (288,16 nm). En comparant les aires sous les profils temporels relatifs à la première et à la seconde impulsion, un gain d'intensité d'environ un facteur 6 peut être évalué.

➤ Pour un échantillon de **verre synthétique**, l'efficacité de l'approche de la double impulsion sur la raie de **Si I (288,16 nm)** est mise en évidence pour des **durées entre les deux impulsions $\Delta t \geq 0,2 \mu s$** .

IV.1.1.2. Analyse spectrale

La Figure 65 montre l'optimisation de la durée entre les deux impulsions pour une sélection de raies détectées à partir d'un échantillon de verre synthétique avec le spectromètre à échelle ESA 3000. De même que pour les études sur l'aluminium, les spectres sont acquis avec un délai de déclenchement de la caméra de $1 \mu s$ et une largeur de porte de mesure de $30 \mu s$.

Quelle que soit la raie d'émission (neutre ou ionique) et son niveau d'énergie de départ, la durée optimale entre les deux impulsions est supérieure à $1 \mu s$. Pour le verre synthétique, la valeur optimale de la durée entre les deux impulsions est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour les raies de niveaux d'énergie de départ supérieurs à 6 eV pour l'aluminium (voir paragraphe III.2.2.5).

Pour une matrice en aluminium, une durée optimale entre les deux impulsions de $\Delta t = 0,2 \mu s$ a été déterminée pour les raies de niveaux d'énergie de départ inférieurs à 6 eV. Par contre, pour le verre, les raies neutres de bas niveaux d'énergie de départ, comme Fe I (361,87 nm - niveau d'énergie de départ de 4,4 eV [63]), ne passent plus par un maximum pour de courtes durées entre les deux impulsions.

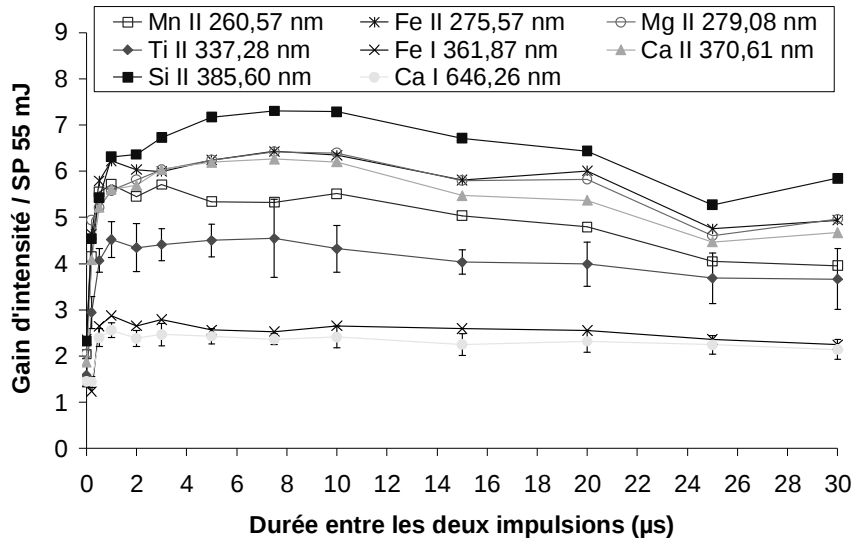


Figure 65 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon de verre (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μs ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μs ; temps d'exposition : 1 s).

Or, comme décrit dans le paragraphe III.2.2.2.1, pour l'aluminium, la valeur optimale de la durée entre les deux impulsions observée à $\Delta t = 0,2 \mu s$ repose sur l'absorption de la seconde impulsion par le plasma préexistant mais aussi sur une interaction entre la surface de la cible et la deuxième impulsion. Pour le verre, comme le fond continu est quasiment nul pour un délai temporel supérieur à 0,2 μs , le plasma préexistant serait transparent vis-à-vis de la seconde impulsion pour $\Delta t \geq 0,2 \mu s$. La deuxième impulsion ne serait pas absorbée par le premier plasma, d'où l'absence d'un optimum bien défini pour de courtes durées entre les impulsions pour le verre.

Avec l'approche CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$, la hausse d'intensité la plus élevée (d'environ un facteur 9,3 en comparaison à l'approche SP 55 mJ) est enregistrée pour une raie ionique de Si II (413,10 nm - niveau d'énergie de départ de 21,0 eV [63]), une raie de haut niveau d'énergie de départ. L'intensité d'émission de la raie neutre de Fe I (361,87 nm - niveau d'énergie de départ de 4,4 eV [63]) n'augmente alors que d'un facteur 2,6.

➤ Pour un échantillon de **verre synthétique**, la **valeur optimale de la durée entre les deux impulsions** est déterminée à **5 μ s**.

IV.1.2. Interprétation des résultats

Les résultats de la Figure 65 établis sur les verres suggèrent un rôle du niveau d'énergie de départ dans les gains d'intensité mesurés en double impulsion sur les verres. Ils sont donc interprétés à partir de la Figure 66 et du **Tableau 26** où sont représentés les gains d'intensité induits par les expériences de double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu$ s) en fonction des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.

Tableau 26 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu$ s) pour une sélection de raies d'émission détectées à partir d'échantillons de verre.

Raie	Niveau d'énergie de départ E_k^* (eV)	Gain d'intensité CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu$ s
Fe I 361,87 nm	4,42	$2,6 \pm 0,2$
Ca I 646,26 nm	4,44	$2,4 \pm 0,2$
Ti II 323,45 nm	10,72	$5,4 \pm 0,5$
Ca II 315,89 nm	13,16	$5,8 \pm 0,4$
Fe II 275,57 nm	13,38	$6,2 \pm 0,4$
Mg II 279,08 nm	16,51	$6,2 \pm 0,8$
Si II 385,60 nm	18,22	$7,2 \pm 0,9$
Si II 413,10 nm	20,99	$9,3 \pm 1,8$

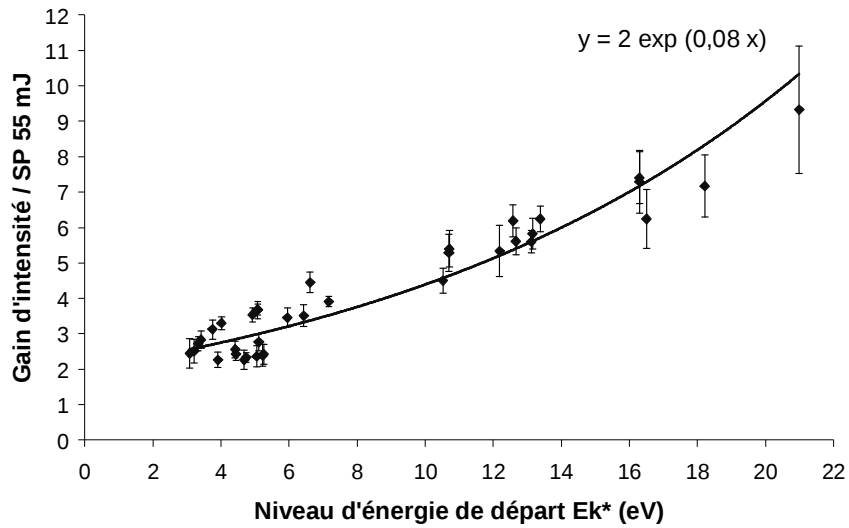


Figure 66 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ de raies d'émission en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour les échantillons de verre (délai de déclenchement de la caméra $t_d : 1 \mu s$; largeur de la porte de mesure $t_w : 30 \mu s$; temps d'exposition : 1 s).

De même que pour les échantillons d'aluminium, l'approche de la double impulsion CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$ sur les verres se caractérise par une corrélation entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission selon une fonction croissante (c.f. équation sur la Figure 66). **Les hausses des signaux d'émission observées en double impulsion sur les verres sont d'autant plus fortes que les raies d'émission proviennent de hauts niveaux d'énergie de départ.**

A partir du modèle physique proposé pour l'aluminium (voir paragraphe III.1.1.3.4) et de l'équation donnée, on peut déduire une élévation de la température du plasma. De plus, les résultats obtenus, en terme de valeurs optimales de la durée entre les deux impulsions (5 - 10 μs) et de corrélation exposée sur la Figure 66, indiquent que le verre se comporte de manière similaire à l'aluminium. Les expériences de double impulsion sur les verres aboutiraient également à la formation d'un environnement équivalent à une atmosphère sous pression réduite pour $\Delta t \geq 1 \mu s$ (c.f. paragraphe III.2.2.5).

Par ailleurs, en comparant les données de la Figure 66 sur les verres avec celles de la Figure 55 sur les cibles en aluminium, on peut noter que les gains d'intensité produits en double impulsion sont du même ordre de grandeur. Cependant, pour un même niveau d'énergie de départ, des augmentations plus importantes (d'environ un facteur 1,5) sont enregistrées pour les verres. Ces résultats sont en adéquation avec ceux de Stratis et al. [41]. Dans le cadre du schéma du claquage atmosphérique de pré-ablation, qui repose aussi sur la création d'une atmosphère sous pression réduite, des gains supérieurs ont été reportés pour des verres en comparaison à ceux mesurés pour des échantillons métalliques [41]. Ainsi, la technique de la double impulsion laser en AL/SEO en géométrie colinéaire est également sensible aux **effets de matrice**.

➤ Les gains d'intensité obtenus en double impulsion dépendent de la matrice analysée. Dans les mêmes conditions opératoires, **les hausses d'intensité sont plus élevées pour les verres synthétiques que pour les matrices en aluminium.**

IV.2. Roches

Les potentialités de la technique de la double impulsion laser sont abordées pour l'analyse de matrices géologiques, comme des roches. Les roches constituent des matériaux extrêmement difficiles à analyser en AL/SEO, notamment en raison de leurs hétérogénéités et des différents éléments présents dans des gammes de concentrations variées (voir **Tableau 13**). Deux **roches** ont été plus particulièrement choisies pour évaluer l'efficacité de l'approche de la double impulsion : un échantillon d'obsidienne et un échantillon de trachyandésite. L'**obsidienne** riche en silicium a été sélectionnée pour son homogénéité et ses **propriétés vitreuses** alors que la **trachyandésite** est une **roche non vitreuse** de composition intermédiaire en silicium.

IV.2.1. Optimisation des conditions opératoires

IV.2.1.1. Analyse temporelle

La Figure 67 illustre l'évolution temporelle de l'émission du fond continu pour des échantillons de verre, d'obsidienne et de trachyandésite à partir d'expériences de double impulsion CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$. Quelle que soit l'impulsion, les profils temporels du fond continu relatifs au verre synthétique et à l'obsidienne se superposent. Cependant, l'émission du fond continu est légèrement supérieure pour la trachyandésite par rapport à celle mesurée pour le verre et l'obsidienne.

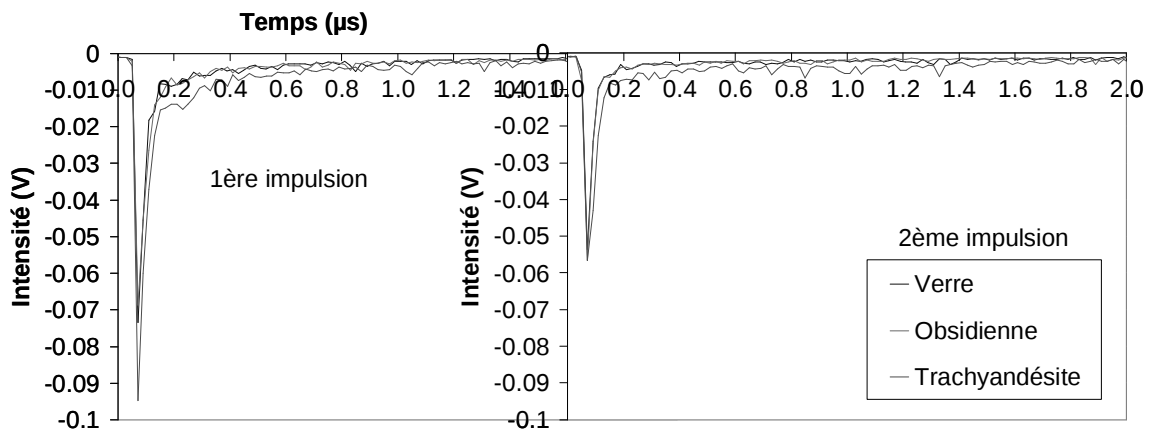


Figure 67 : Profils temporels du fond continu (287,4 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour les échantillons de verre, d'obsidienne et de trachyandésite.

La Figure 68 présente les profils temporels de la raie de Si I (288,16 nm) en double impulsion dans les mêmes conditions que sur la figure précédente. Le verre synthétique et l'obsidienne ont des compositions proches en silicium alors que la concentration en silicium est inférieure dans la trachyandésite (voir *Tableau 12* et *Tableau 13*).

Quelle que soit la matrice analysée, les expériences de double impulsion CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$ induisent une augmentation de l'intensité d'émission de la raie de Si I (288,16 nm).

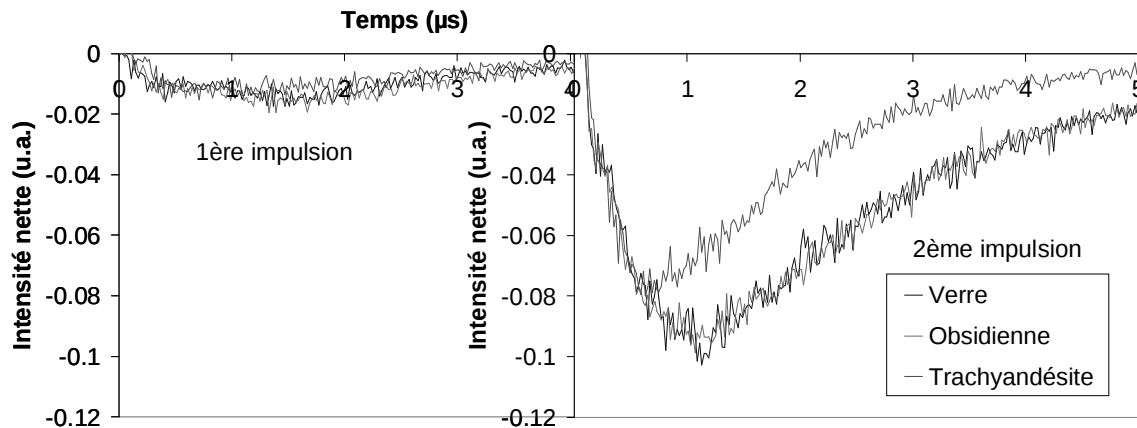


Figure 68 : Profils temporels de la raie de Si I (288,16 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour les échantillons de verre, d'obsidienne et de trachyandésite.

De même que pour le fond continu, les profils temporels de la raie de Si I (288,16 nm) obtenus pour chaque impulsion se superposent pour le verre et l'obsidienne. Ainsi, le verre synthétique constitue un matériau simulant le comportement de l'obsidienne, en accord avec les propriétés vitreuses de l'obsidienne.

Par ailleurs, pour la première impulsion, l'émission de la raie de Si I (288,16 nm) correspondant à la trachyandésite est quasiment similaire à celle établie pour le verre et l'obsidienne. Par contre, l'émission de la raie de Si I (288,16 nm) relative à la seconde impulsion est inférieure (d'environ un facteur 1,5) pour la trachyandésite par rapport à celle observée pour le verre et l'obsidienne. La technique de la double impulsion CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$ paraît moins efficace sur la trachyandésite que sur l'obsidienne. Afin de vérifier ces données, les profils temporels de la raie de Mg II (279,55 nm) sont déterminés pour différentes durées entre les deux impulsions pour l'échantillon de trachyandésite (c.f. Figure 69).

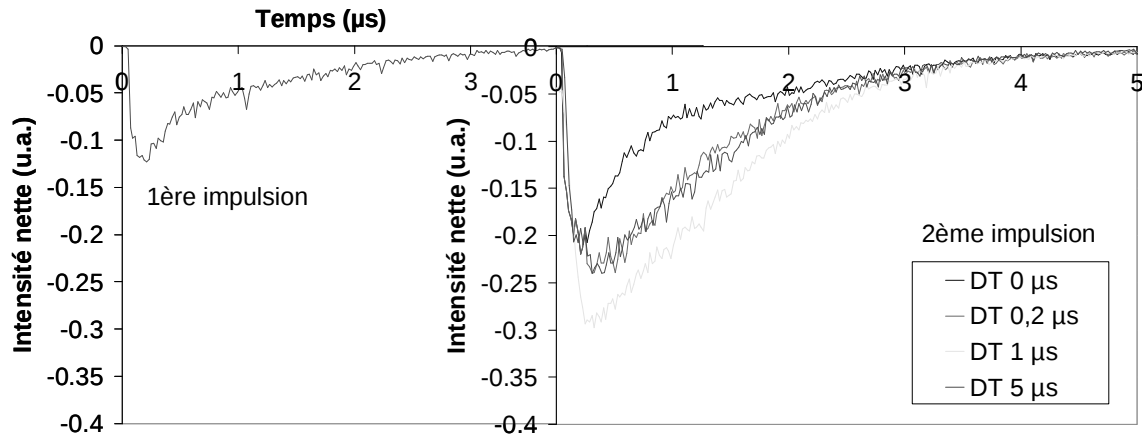


Figure 69 : Profils temporels de la raie de Mg II (279,55 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour l'échantillon de trachyandésite.

La durée optimale entre les deux impulsions se situe autour de $1 \mu s$ pour la trachyandésite, d'où la moins bonne efficacité de la technique de la double impulsion selon CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$ en adéquation avec la Figure 68.

➤ Quelle que soit la roche étudiée (**obsidienne et trachyandésite**), des hausses d'intensité sont enregistrées en double impulsion. A partir des **analyses temporelles**, le **verre synthétique** peut être considéré comme un matériau se comportant de manière similaire à l'**obsidienne** dans les expériences de double impulsion. Par contre, la **trachyandésite** semble avoir un comportement différent en double impulsion par rapport à l'obsidienne.

IV.2.1.2. Analyse spectrale

L'influence de la durée entre les deux impulsions est examinée sur la Figure 70 pour l'obsidienne.

En comparaison à l'aluminium et au verre synthétique, les raies d'émission mesurées à partir de l'obsidienne se comportent de manière similaire vis-à-vis de l'influence de la durée entre les deux impulsions. Pour l'obsidienne, la valeur optimale de la durée entre les deux impulsions est comprise entre $3 \mu s$ et $15 \mu s$ pour les raies de hauts niveaux d'énergie de départ. Par contre, les raies de bas niveaux d'énergie de départ (inférieurs à 8 eV) atteignent un maximum pour de courtes durées entre les deux impulsions autour de $1 \mu s$.

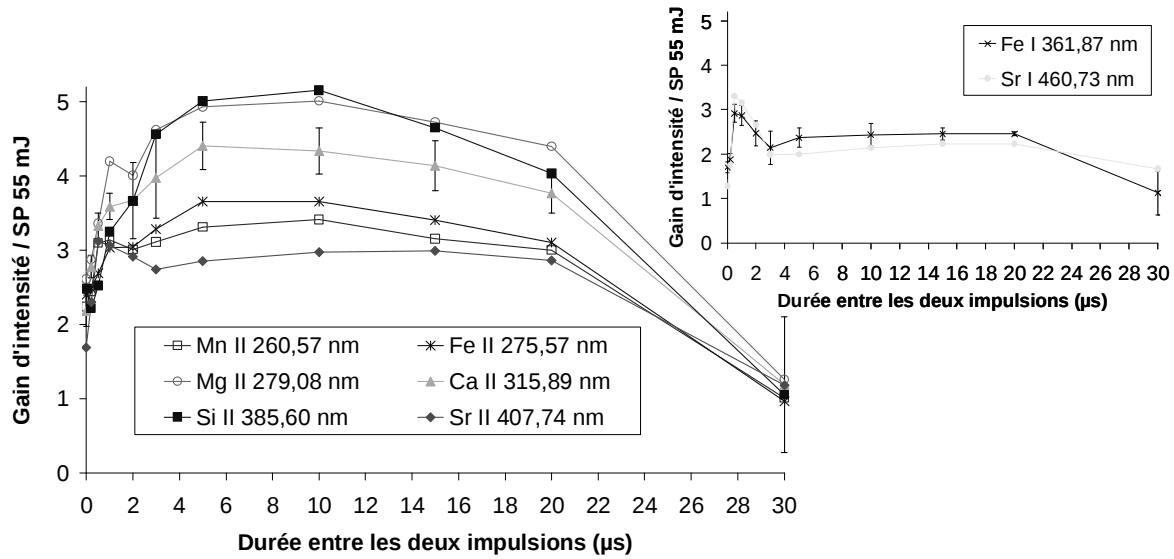


Figure 70 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon d'obsidienne (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

La même étude d'optimisation de la durée entre les deux impulsions a été menée pour la trachyandésite (c.f. Figure 71).

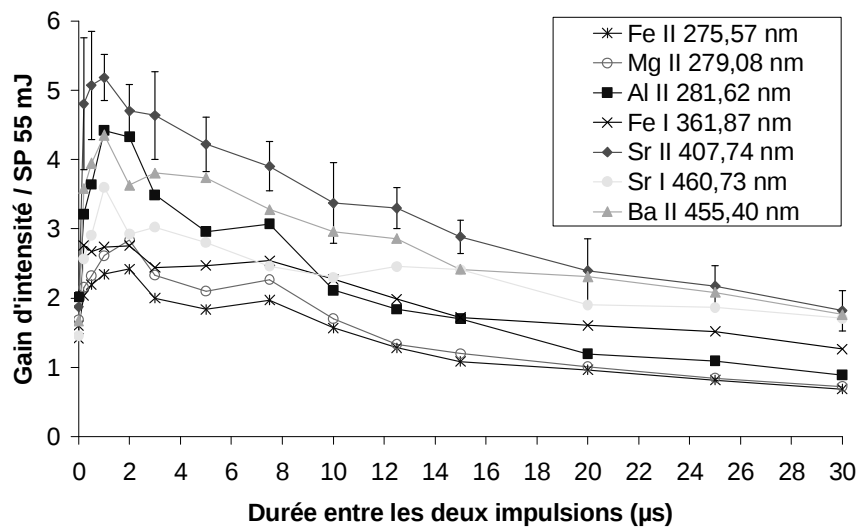


Figure 71 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon de trachyandésite (mêmes paramètres que sur la Figure 70).

L'analyse spectrale confirme les résultats énoncés à partir des profils temporels. Toutes les raies détectées à partir de la trachyandésite passent par un maximum pour de courtes durées entre les deux impulsions autour de $\Delta t = 1 \mu$ s. La valeur optimale de la durée entre les deux impulsions se situe dans une gamme de Δt plus restreinte (0,5 - 2 μ s) pour la trachyandésite par rapport aux autres matrices (aluminium, verre, obsidienne).

Contrairement à l'obsidienne, aucun gain d'intensité n'apparaît pour des durées entre les deux impulsions élevées. L'effet produit par l'approche de la double impulsion pour $\Delta t > 1 \mu s$ (en terme d'élévation de la température du plasma) n'intervient pas pour la trachyandésite. Le comportement des raies d'émission issues de la trachyandésite diffère par rapport à celui observé avec l'obsidienne, ce qui peut s'expliquer par les différences de nature (vitreuse et non vitreuse) et de composition de ces deux roches.

➤ **Deux valeurs optimales de la durée entre les deux impulsions** peuvent être annoncées pour l'**obsidienne** : $1 \mu s$ et $5 \mu s$ respectivement pour les raies neutres de bas niveaux d'énergie de départ et les raies de hauts niveaux d'énergie de départ. Pour la **trachyandésite**, la **durée optimale entre les deux impulsions** se situe autour de $1 \mu s$ quel que soit le niveau d'énergie de départ de la raie d'émission considéré.

IV.2.2. Interprétation des résultats

Une sélection de raies utilisées en vue de l'interprétation des résultats sur l'obsidienne et la trachyandésite est listée dans le **Tableau 27**.

Tableau 27 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ) pour une sélection de raies d'émission détectées à partir d'échantillons d'obsidienne et de trachyandésite.

Raie	Niveau d'énergie de départ E_k^* (eV)	Obsidienne	Trachyandésite
		Gain d'intensité CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$	Gain d'intensité CG 55+55 mJ - $\Delta t = 1 \mu s$
Sr I 460,73 nm	2,69	$2,0 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,5$
Fe I 361,87 nm	4,42	$2,4 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,4$
Sr II 407,74 nm	8,73	$2,9 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,3$
Ca II 315,89 nm	13,16	$4,4 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,6$
Fe II 275,57 nm	13,38	$3,7 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$
Mg II 279,08 nm	16,51	$4,9 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,3$
Al II 281,62 nm	17,80	$5,5 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,6$

Sur la Figure 72 sont comparés les résultats obtenus en double impulsion CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$ pour les échantillons de verre et d'obsidienne en terme de gain d'intensité en fonction du niveau d'énergie de départ des raies d'émission.

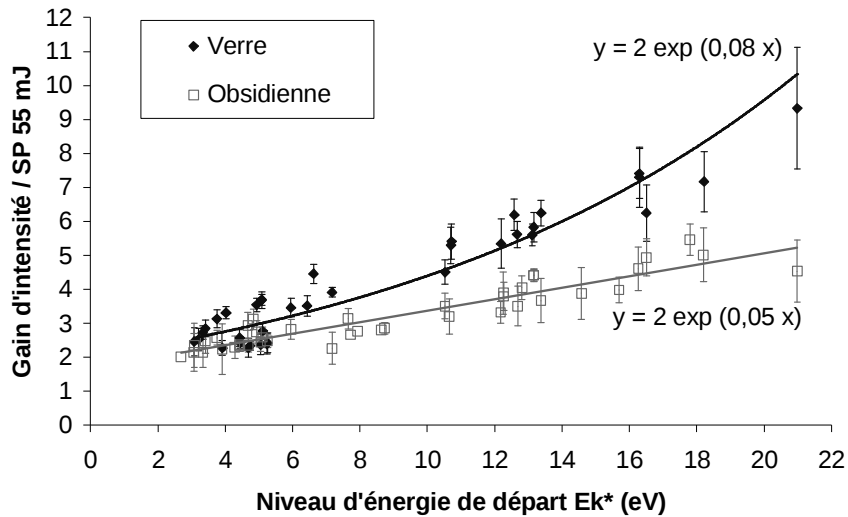


Figure 72 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ de raies d'émission en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour des échantillons de verre et d'obsidienne.

De même que pour le verre synthétique, une corrélation entre les gains d'intensité et les niveaux d'énergie de départ peut être établie pour l'obsidienne selon une fonction croissante pour $\Delta t > 1 \mu s$ (c.f. équations données sur la Figure 72). **Plus les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission sont élevés, plus les augmentations des intensités d'émission sont fortes pour l'obsidienne.** Néanmoins, en comparaison au verre synthétique, les hausses des signaux d'émission sont inférieures d'environ un facteur 1,5 à 2 pour les raies ioniques détectées à partir de l'obsidienne.

D'après le modèle physique que nous avons développé (c.f. paragraphe III.2.2.2.2), les expériences de double impulsion sur l'obsidienne conduiraient à une augmentation de la matière ablatée accompagnée d'une élévation de la température du plasma. Par contre, l'augmentation de la température serait moins importante pour l'obsidienne que pour le verre synthétique. La baisse de l'efficacité de la technique de la double impulsion sur l'obsidienne pourrait être liée à la concentration plus élevée en fer dans l'obsidienne. Ce point sera évoqué dans les paragraphes IV.3 et IV.5.

Le même travail a été réalisé pour l'obsidienne et la trachyandésite à partir d'expériences de double impulsion CG 55+55 mJ avec la durée optimale entre les deux impulsions $\Delta t = 1 \mu s$ trouvée pour la trachyandésite (voir Figure 73). Pour les deux roches, aucune corrélation claire ne peut être déterminée entre les gains d'intensité et les niveaux d'excitation des raies d'émission pour une durée entre les deux impulsions de $\Delta t = 1 \mu s$.

Par rapport aux expériences SP 55 mJ, une hausse d'environ un facteur 3 peut être annoncée quel que soit le niveau d'énergie de départ des raies d'émission. Ce résultat peut être interprété par une hausse de la quantité de matière ablatée en double impulsion sans élévation de la température du plasma. Ce régime serait similaire à celui rencontré avec l'aluminium pour de courtes durées entre les deux impulsions (c.f. paragraphes I.2.5.3.2.2 et III.2.2.5).

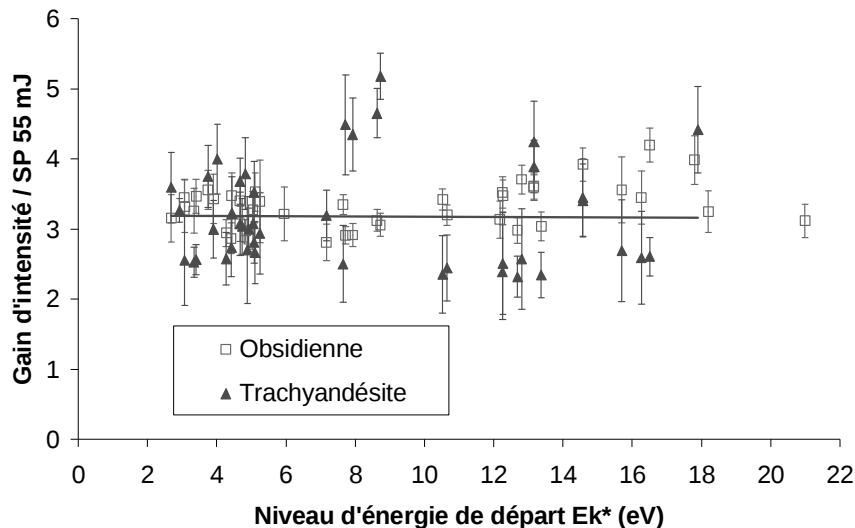


Figure 73 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ de raies d'émission en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 1 \mu s$) pour les échantillons d'obsidienne et de trachyandésite.

Pour la **trachyandésite**, quelle que soit la durée entre les deux impulsions, **l'approche de la double impulsion ne produit pas de hausses préférentielles des intensités des raies d'émission en fonction des niveaux d'énergie de départ**. La diminution de l'efficacité de la double impulsion sur les raies provenant de hauts niveaux d'énergie de départ peut être attribuée à la forte concentration en fer dans la trachyandésite. En effet, le spectre d'émission du fer est particulièrement riche [61], ce qui peut limiter le peuplement des niveaux d'excitation élevés en double impulsion. Afin de confirmer cette hypothèse, le comportement des échantillons d'acier en double impulsion est abordé dans la section suivante.

➤ L'efficacité de la technique de la double impulsion dépend du type de roche analysée. **Les augmentations d'intensité sont plus fortes pour l'obsidienne que pour la trachyandésite.** De même que pour le verre synthétique, les expériences de double impulsion améliorent préférentiellement les intensités des raies issues de hauts niveaux d'énergie de départ pour l'obsidienne, roche vitreuse. Par contre, les gains d'intensité ne dépendent pas du niveau d'énergie de départ des raies d'émission pour la trachyandésite, roche non vitreuse.

IV.3. Aciers

Des échantillons d'**acier** ont été étudiés en vue d'une comparaison avec l'aluminium mais également en vue d'une meilleure compréhension de l'efficacité de la double impulsion sur les autres matériaux (verres, roches).

IV.3.1. Optimisation des conditions opératoires

IV.3.1.1. Analyse temporelle

Les profils temporels du fond continu sont établis sur la Figure 74 pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour un échantillon d'acier. L'évolution de l'émission du fond continu en fonction de Δt est similaire à celle déterminée au paragraphe III.2.1 pour l'aluminium. Pour de courtes durées entre les deux impulsions ($\Delta t \leq 1 \mu s$), le déclenchement de la deuxième impulsion entraîne une réaugmentation du fond continu. Pour des durées entre les deux impulsions $\Delta t > 1 \mu s$, les profils temporels du fond continu mesurés pour chaque impulsion ont des intensités proches.

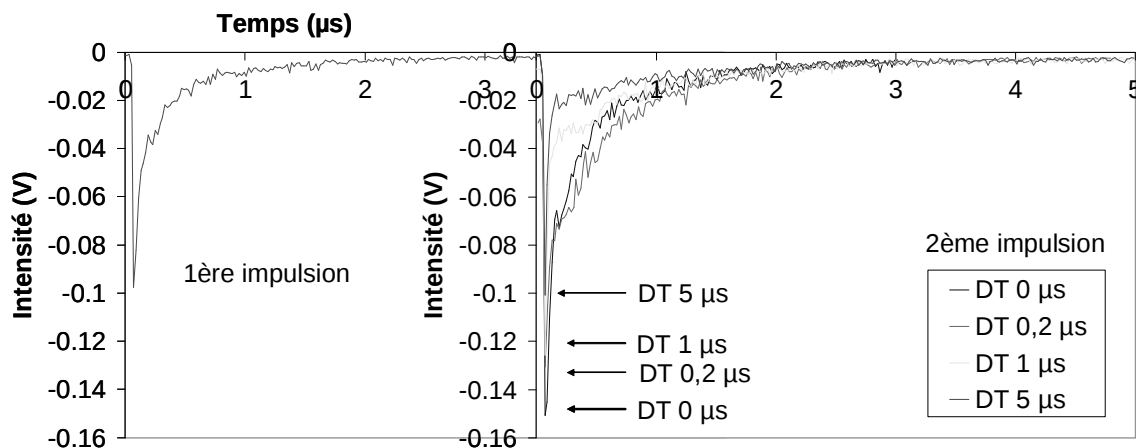


Figure 74 : Profils temporels du fond continu (277,15 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour un échantillon d'acier.

La Figure 75 présente l'évolution temporelle de l'intensité nette d'une raie de Fe II (275,55 nm - niveau d'énergie de départ de 13,4 eV [63]) pour les mêmes durées entre les deux impulsions. De même que pour la raie de Si I (288,16 nm) dans les verres, on suppose que la raie de Fe II (275,55 nm) est affectée par les expériences de double impulsion sur les aciers.

On peut constater que les profils temporels obtenus pour chaque impulsion ont une allure similaire quelle que soit la durée entre les deux impulsions.

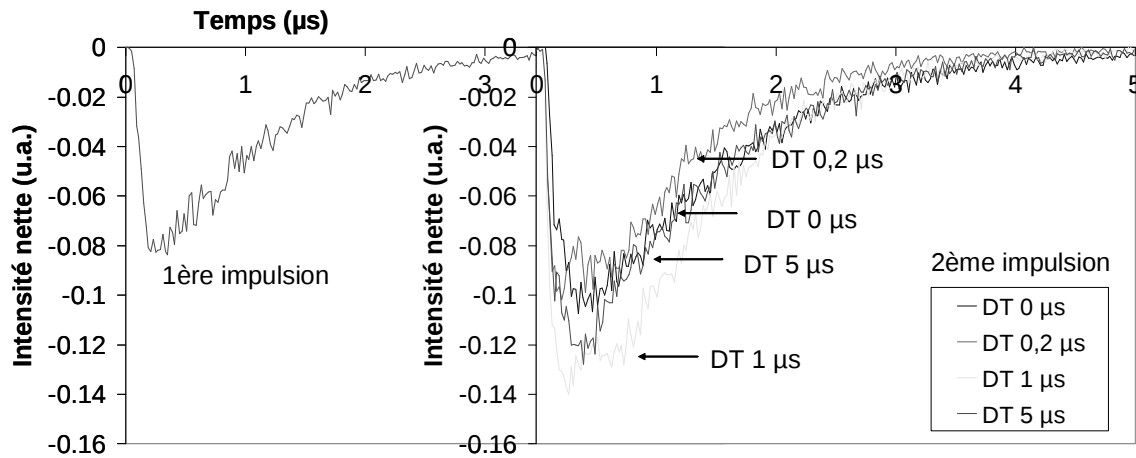


Figure 75 : Profils temporels de la raie de Fe II (275,55 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour un échantillon d'acier.

➤ A partir des analyses temporelles menées sur un échantillon d'acier, **aucun gain d'intensité d'émission flagrant** n'est observé pour une raie de Fe II (275,55 nm) **quelle que soit la durée entre les deux impulsions**.

IV.3.1.2. Analyse spectrale

Afin de compléter l'analyse temporelle, l'influence de la durée entre les deux impulsions est illustrée à partir de la Figure 76 pour différentes raies d'émission.

De même que pour les expériences de double impulsion sur les matrices en aluminium (c.f. paragraphe III.2.2.1.2.1), deux valeurs optimales de la durée entre les deux impulsions peuvent être annoncées en fonction de des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission pour les échantillons d'acier. Les raies de hauts niveaux d'énergie de départ (raies ioniques) voient leurs intensités d'émission augmenter légèrement pour des durées entre les deux impulsions comprises entre 5 μs et 10 μs . A l'opposé, les raies neutres de bas niveaux d'énergie de départ passent par un maximum d'émission pour une durée entre les deux impulsions de 0,2 μs . Contrairement aux matrices en aluminium, les hausses d'intensité observées en double impulsion pour les raies neutres sont supérieures à celles produites pour les raies ioniques pour les échantillons d'acier.

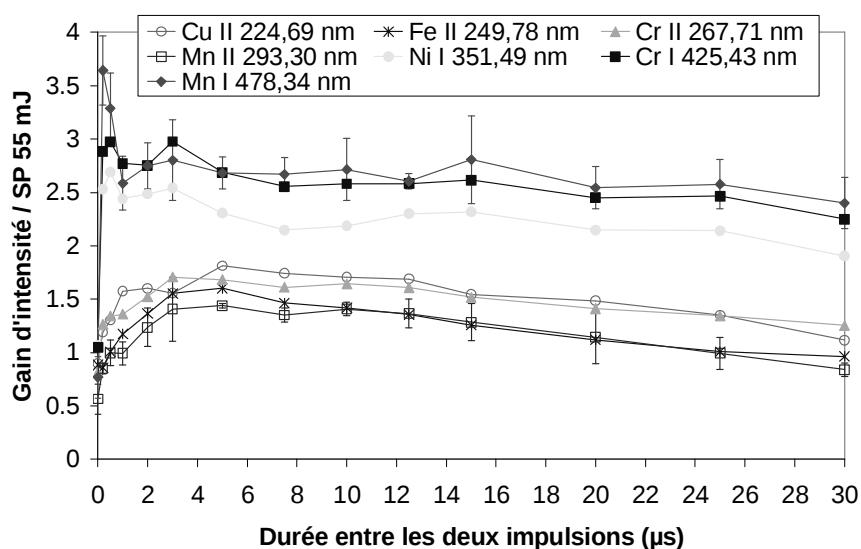


Figure 76 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon d'acier (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

➤ Pour une matrice en **acier**, l'étude sur l'optimisation de la durée entre les deux impulsions montre **deux valeurs optimales de la durée entre les deux impulsions** respectivement de **0,2 μ s** et **5 μ s** pour les raies neutres de bas niveaux d'énergie de départ et les raies de hauts niveaux d'énergie de départ.

IV.3.2. Interprétation des résultats

L'importance des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission a été étudiée pour les échantillons d'acier. Pour cela, les gains d'intensité sont reportés pour des expériences de simple (SP 110 mJ) et de double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu$ s) sur la Figure 77 et dans le tableau suivant :

Tableau 28 : Gains d'intensité obtenus dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu$ s) pour une sélection de raies d'émission détectées à partir d'échantillons d'acier.

Raie	Niveau d'énergie de départ E_k^* (eV)	Gain d'intensité CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu$ s
Cr I 425,43 nm	2,91	$2,8 \pm 0,1$
Ni I	3,64	$2,7 \pm 0,1$

351,49 nm		
Mn I 478,34 nm	4,89	$3,1 \pm 0,2$
Mn II 293,30 nm	12,83	$1,9 \pm 0,1$
Cr II 267,71 nm	12,93	$1,8 \pm 0,1$
Fe II 249,78 nm	15,70	$1,8 \pm 0,1$
Cu II 224,26 nm	16,51	$1,9 \pm 0,1$

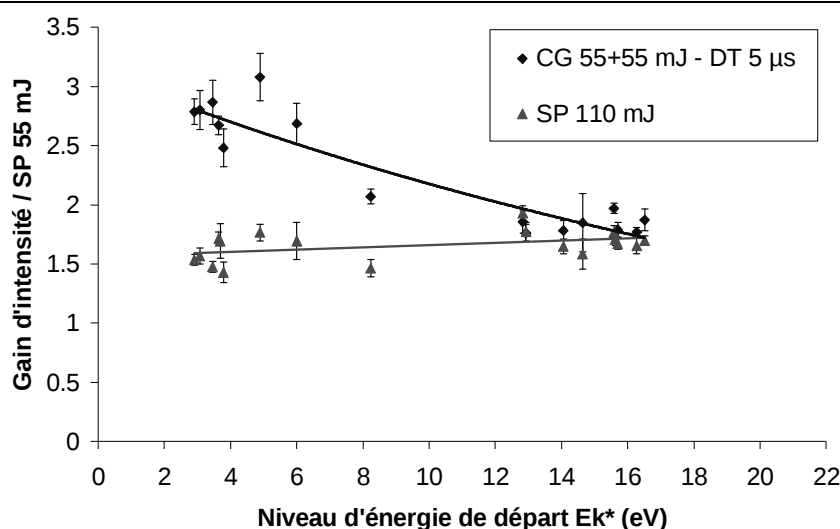


Figure 77 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de départ de raies d'émission en simple (SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour les échantillons d'acier (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 1 μs ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μs ; temps d'exposition : 1 s).

Pour les expériences de simple impulsion sur les aciers, l'augmentation de l'énergie d'ablation de 55 mJ à 110 mJ aboutit à une hausse des signaux d'émission d'environ un facteur 1,6 quel que soit le niveau d'énergie de départ des raies d'émission. Ce résultat est en accord avec les données précédemment obtenues en simple impulsion. Par contre, les augmentations d'intensité sont légèrement inférieures à celles déterminées pour l'aluminium (c.f. **Tableau 22**). En simple impulsion, les gains d'intensité sont attribués à l'augmentation de la quantité de matière ablatée (c.f. paragraphe I.2.5.3.2.2). Or, en passant de l'aluminium à

l'acier, l'efficacité d'ablation diminue en simple impulsion [70], ce qui peut expliquer les hausses d'émission moins importantes pour les aciers.

Pour les expériences de double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$), les gains d'intensité peuvent être corrélés avec les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission selon une fonction décroissante. Pour les matrices en **acier**, **les intensités des raies de bas niveaux d'énergie de départ augmentent plus fortement que celles des raies de hauts niveaux d'énergie de départ**. Malgré ses propriétés métalliques, un échantillon d'acier se comporte différemment en double impulsion par rapport à une matrice en aluminium (c.f. Figure 55). Avec l'approche CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$ sur les aciers, aucune hausse des intensités d'émission des raies provenant de niveaux d'énergie de départ élevés n'est obtenue par rapport aux expériences SP 110 mJ.

Les études réalisées sur les échantillons d'acier sont en adéquation avec l'hypothèse postulée pour expliquer le comportement des autres matrices (aluminium, verre, roche vitreuse et non vitreuse) en double impulsion.

Les éléments majeurs des matrices vitreuses (verre synthétique, obsidienne) sont l'oxygène et le silicium, éléments qui émettent peu de raies en raison de leurs hauts niveaux d'énergie de départ [61]. De même, l'aluminium présente un spectre d'émission pauvre en raies en comparaison au fer. Pour de telles matrices, les niveaux d'énergie de départ élevés pourraient ainsi être réexcités plus facilement à partir d'une élévation de la température du plasma générée par l'approche de la double impulsion.

A l'opposé, il serait plus difficile de réexciter les raies de hauts niveaux d'énergie de départ détectées dans des matrices riches en fer, telles que la trachyandésite ou l'acier (c.f. **Tableau 13** et **Tableau 14**). En effet, le fer émet de nombreuses raies d'émission (environ 320 raies d'émission répertoriées) [61]. L'énergie supplémentaire apportée en double impulsion serait répartie sur tous les niveaux d'énergie du fer, ce qui limiterait le peuplement des niveaux d'énergie de départ élevés, d'où l'absence d'élévation de la température du plasma et la baisse de l'efficacité de la double impulsion avec la concentration en fer.

En comparaison, Sattmann et al. [29] ont aussi mené des expériences de double impulsion en géométrie colinéaire (avec un seul laser) sur des cibles en acier. Ils ont annoncé un gain d'environ un facteur 2 pour la raie de Fe I (532,42 nm - niveau d'énergie de départ de 3,2 eV

[63]) à partir de l'approche de double impulsion CG 40+40 mJ - $\Delta t = 6 \mu s$ en comparaison aux expériences SP 80 mJ (c.f. **Tableau 10**). Sattmann et al. [29] ont également mis en évidence que l'augmentation de l'énergie laser permettait d'obtenir des hausses des intensités d'émission supérieures. Ils ont ainsi mesuré des gains d'environ un facteur 5 pour la même raie en appliquant l'approche de double impulsion CG 175+175 mJ - $\Delta t = 6 \mu s$.

L'utilisation d'énergies laser élevées en double impulsion pourrait assurer le peuplement de hauts niveaux d'énergie de départ. On peut ainsi supposer l'existence d'un seuil à partir duquel la technique de la double impulsion serait plus efficace pour les matrices riches en raies, telles que les échantillons d'acier. Pour vérifier cette hypothèse, l'énergie laser est augmentée : chaque impulsion a une énergie de 110 mJ au lieu de 55 mJ.

La Figure 78 illustre les profils temporels de la raie de Fe II (275,55 nm) pour des expériences CG 110+110 mJ avec différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) sur un échantillon d'acier.

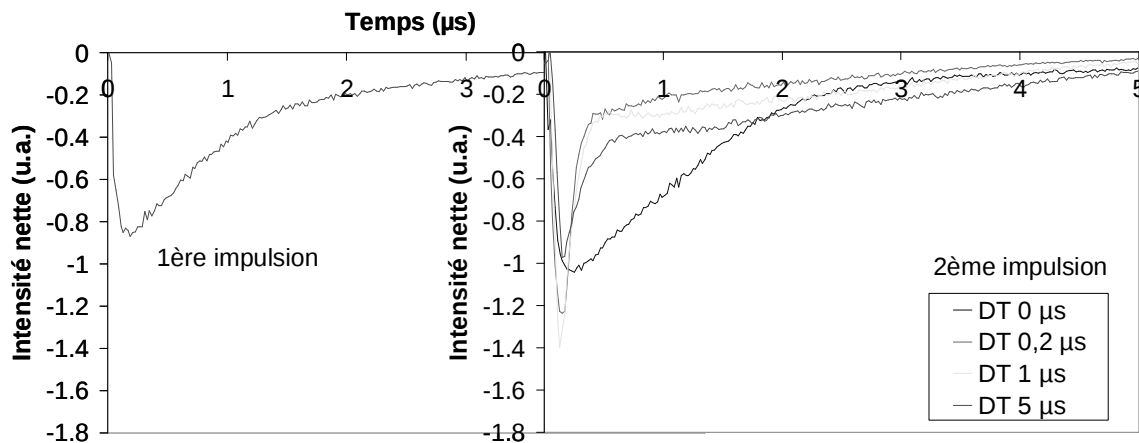


Figure 78 : Profils temporels de la raie de Fe II (275,55 nm) obtenus en double impulsion (CG 110+110 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour un échantillon d'acier.

Par rapport à la première impulsion, on peut remarquer un changement de comportement de la raie de Fe II (275,55 nm) en double impulsion pour des durées entre les deux impulsions $\Delta t > 0 \mu s$. Pour une durée entre les deux impulsions $\Delta t > 1 \mu s$, une légère hausse de l'intensité d'émission de la raie de Fe II (275,55 nm) peut être enregistrée à partir d'un délai temporel de 2 μs .

L'hypothèse d'un seuil d'efficacité pour la technique de la double impulsion paraît ainsi plausible pour les matrices en acier. Il semblerait donc intéressant de poursuivre l'optimisation de l'énergie laser pour chaque impulsion.

➤ **Les raies de hauts niveaux d'énergie de départ détectées à partir d'échantillons d'acier sont peu affectées par les expériences de double impulsion.** L'inefficacité de l'approche de la double impulsion sur les aciers serait liée à la concentration élevée en fer, élément émetteur de nombreuses raies.

IV.4. Echantillon de chlorure de sodium

Pour les échantillons d'aluminium et les matrices vitreuses, les expériences de double impulsion induisent des gains d'intensité plus élevés pour les raies provenant de hauts niveaux d'énergie de départ, ce qui peut s'avérer intéressant pour l'analyse d'halogènes, éléments d'intérêt dans les domaines nucléaire et environnemental. La technique de la double impulsion laser est appliquée sur un échantillon solide de **chlorure de sodium NaCl** afin d'étudier le comportement des halogènes en double impulsion. En effet, les raies d'émission du chlore sont relativement difficiles à détecter en AL/SEO en raison de leurs niveaux d'excitation élevés [61].

La Figure 79 montre les spectres compris entre 475 nm et 485 nm en simple (SP 55 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) acquis à partir d'un échantillon de chlorure de sodium. Sur la zone spectrale représentée, les raies les plus intenses de Cl II sont détectées : Cl II (479,46 nm - niveau d'énergie de départ de 29,0 eV [63]), Cl II (481,02 nm - niveau d'énergie de départ de 29,0 eV [63]), Cl II (481,99 nm - niveau d'énergie de départ de 31,3 eV [63]). Les raies de Cl II proviennent de niveaux d'énergie de départ très élevés et possèdent donc de faibles durées de vie. Un court délai de déclenchement de la caméra de 0,2 μs est alors appliqué pour enregistrer les raies de Cl II.

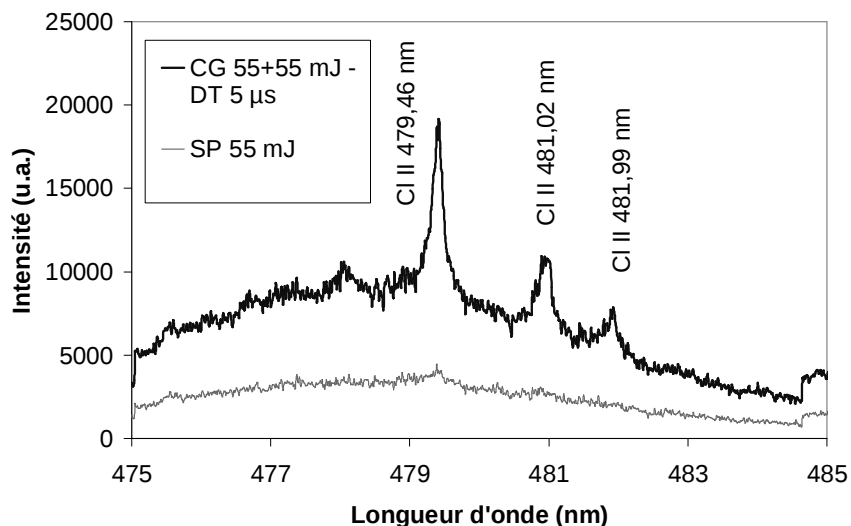


Figure 79 : Spectres centrés à 480 nm obtenus en simple (SP 55 mJ) et en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour un échantillon de chlorure de sodium (énergie de chaque impulsion : 55 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 0,2 μs ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μs ; temps d'exposition : 1 s).

En comparaison à l'approche CG 55+55 mJ, les raies de Cl II ne sont quasiment pas visibles sur les spectres en simple impulsion SP 55 mJ. Pour privilégier la détection des raies de chlore, le spectromètre à échelle Mechelle/ISTAR (Gen II UV) est introduit. De plus, l'énergie laser est augmentée de 55 mJ à 110 mJ pour chaque impulsion et la lentille de focale de 100 mm est utilisée de manière à augmenter le signal d'émission en simple impulsion.

IV.4.1. Optimisation des conditions opératoires

IV.4.1.1. Analyse temporelle

Les analyses temporelles n'ont pas pu être réalisées pour les raies sensibles de Cl I (833,57 nm ; 837,69 nm ; 842,94 nm [61]) à cause de la mauvaise sensibilité du tube photomultiplicateur dans la zone spectrale IR. Malgré la meilleure efficacité du tube photomultiplicateur vers 480 nm, les raies les plus fortes de Cl II (c.f. Figure 79) sont difficilement détectées en raison de leurs niveaux d'excitation élevés. La Figure 80 donne l'intensité brute de la raie de Cl II (479,46 nm) en fonction du temps. L'intensité du fond continu n'a pas été soustraite en raison de la très faible intensité de la raie de Cl II (479,46 nm). En comparant les profils temporels, on peut uniquement observer l'émission de la raie de Cl II (479,46 nm) pour une durée entre les deux impulsions $\Delta t = 1 \mu s$.

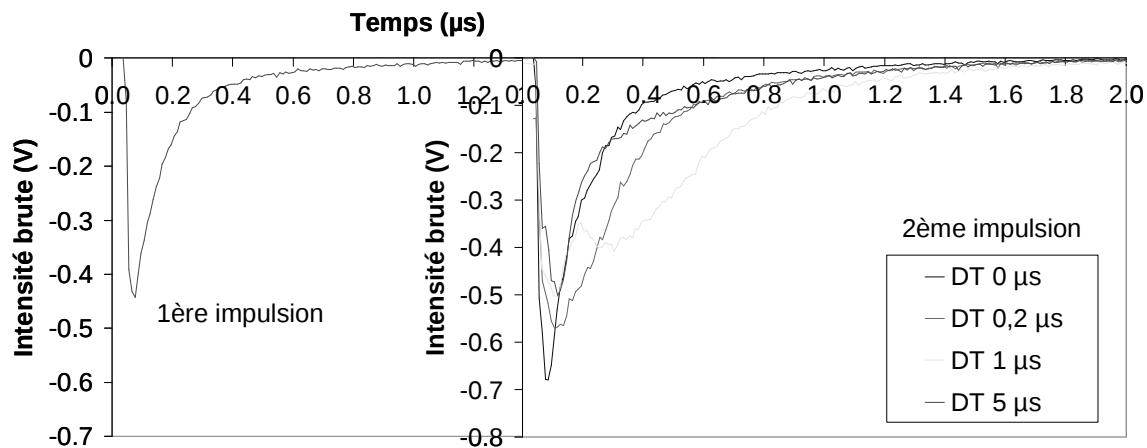


Figure 80 : Profils temporels de la raie de Cl II (479,46 nm) obtenus en double impulsion (CG 110+110 mJ) pour différentes durées entre les deux impulsions ($\Delta t = 0 \mu s, 0,2 \mu s, 1 \mu s, 5 \mu s$) pour un échantillon de chlorure de sodium.

➤ Pour un échantillon de **chlorure de sodium**, l'efficacité de l'approche de la double impulsion sur la raie de **Cl II (479,46 nm)** est démontrée pour une **durée entre les deux impulsions $\Delta t = 1 \mu s$** .

IV.4.1.2. Analyse spectrale

La Figure 81 montre les gains d'intensité mesurés en double impulsion pour des raies de Cl II et Cl I en fonction de la durée entre les deux impulsions. Dans le chlorure de sodium, les raies de Na I sont auto-absorbées voire auto-renversées en raison de leurs bas niveaux d'énergie de départ et d'arrivée : Na I (589,00 nm et 589,59 nm - niveau d'énergie de départ de 2,1 eV - niveau d'énergie d'arrivée à 0 eV [63]) et Na I (330,23 nm et 330,30 nm - niveau d'énergie de départ de 3,8 eV - niveau d'énergie d'arrivée à 0 eV [63]). Ces raies ne sont donc pas incluses sur la figure suivante.

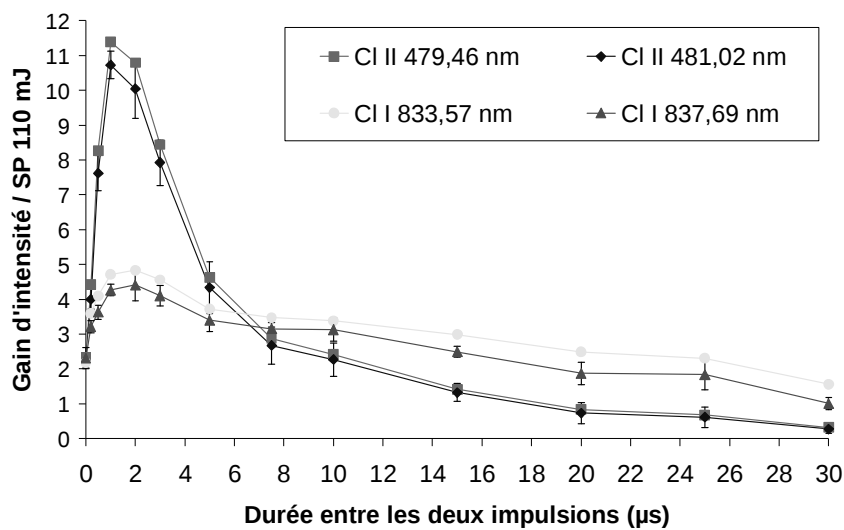


Figure 81 : Optimisation de la durée entre les deux impulsions Δt en géométrie colinéaire pour un échantillon de chlorure de sodium (énergie de chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : 0,2 μ s ; largeur de la porte de mesure t_w : 30 μ s ; temps d'exposition : 1 s).

La valeur optimale de la durée entre les deux impulsions est déterminée à 1 μ s pour les raies de Cl II en adéquation avec les profils temporels présentés sur la Figure 80. Les raies de Cl I atteignent un maximum pour des durées entre les deux impulsions autour de 1 μ s. Ce résultat peut être lié à l'auto-absorption des raies de Cl I dans le chlorure de sodium. En effet, dans l'aluminium, les raies neutres auto-absorbées ont un comportement proche de celui des raies ioniques vis-à-vis de l'influence de la durée entre les deux impulsions (c.f. paragraphe III.2.2.4).

➤ Pour un échantillon de **chlorure de sodium**, la **valeur optimale de la durée entre les deux impulsions** se situe autour de 1 μ s.

IV.4.2. Interprétation des résultats

Etant donné le peu de raies d'émission détectées dans le chlorure de sodium, la figure représentant les gains d'intensité en fonction des niveaux d'énergie de départ des raies d'émission est peu significative. L'interprétation des résultats est ici basée sur les spectres centrés à 480 nm et à 840 nm.

La Figure 82 illustre les spectres centrés à 480 nm obtenus sur un échantillon de chlorure de sodium en simple (SP 110 mJ) et en double impulsion (CG 110+110 mJ - $\Delta t = 0 \mu s$ et $1 \mu s$) où sont détectées les raies de Cl II.

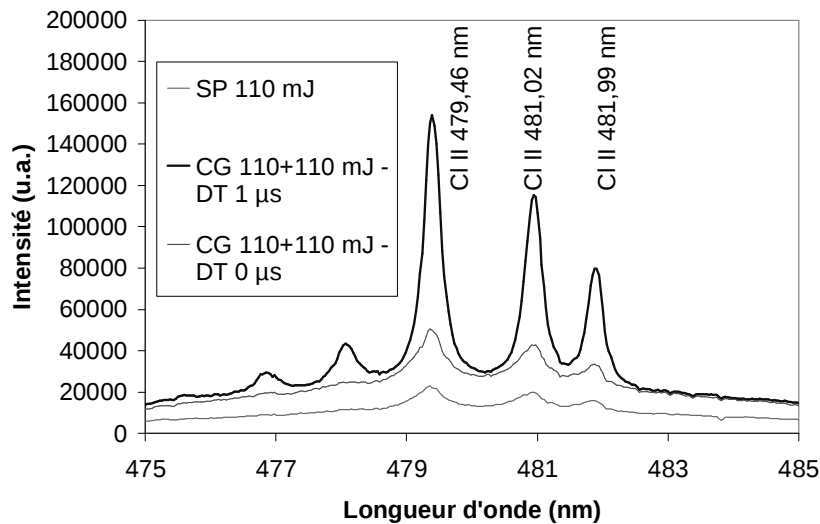


Figure 82 : Spectres centrés à 480 nm obtenus en simple et en double impulsion pour un échantillon de chlorure de sodium (énergie de chaque impulsion : 110 mJ ; délai de déclenchement de la caméra t_d : $0,2 \mu s$; largeur de la porte de mesure t_w : $30 \mu s$; temps d'exposition : 1 s).

En comparant les spectres enregistrés en SP 110 mJ et en CG 110+110 mJ - $\Delta t = 0 \mu s$, on peut noter une hausse du fond continu d'environ un facteur 2. Par ailleurs, les raies de Cl II voient leurs intensités d'émission augmenter d'environ d'un facteur 2 et elles sont 2 fois plus élargies en accord avec les travaux mentionnés précédemment (c.f. paragraphe I.2.5.3). Avec les expériences de double impulsion CG 110+110 mJ - $\Delta t = 1 \mu s$, en comparaison aux expériences SP 110 mJ, les raies de Cl II sont plus fines et un gain d'intensité d'environ un facteur 11 peut alors être annoncé pour les raies de Cl II.

Les spectres compris entre 830 nm et 850 nm, où sont présentes les raies les plus fortes de Cl I, sont acquis dans les mêmes conditions que sur la figure précédente (c.f. Figure 83). Les raies suivantes de Cl I peuvent être détectées : Cl I (833,57 nm - niveau d'énergie de départ de 10,5 eV [63]), Cl I (837,69 nm - niveau d'énergie de départ de 10,4 eV [63]), Cl I (842,94 nm - niveau d'énergie de départ de 10,5 eV [63]).

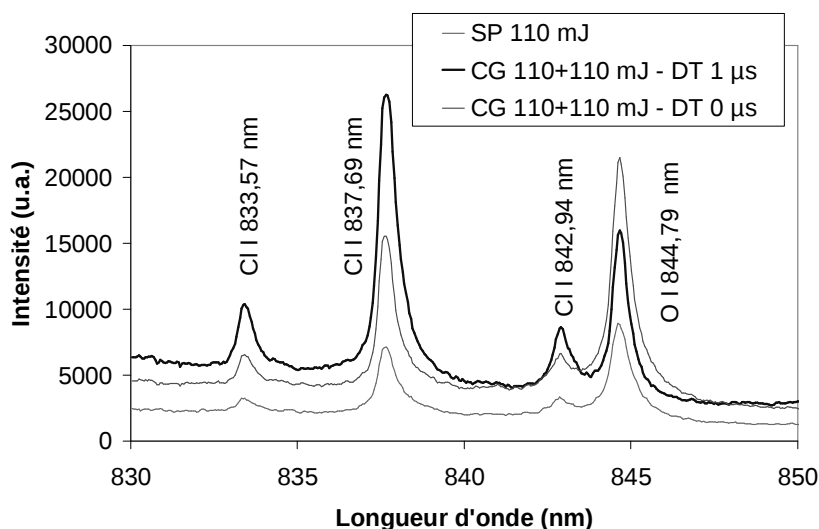


Figure 83 : Spectres centrés à 840 nm obtenus en simple et en double impulsion pour un échantillon de chlorure de sodium (mêmes paramètres que sur la Figure 82).

Les mêmes commentaires que pour la Figure 82 peuvent être faits concernant l'évolution du fond continu, des gains d'intensité et de l'élargissement des raies. Néanmoins, l'approche de la double impulsion CG 110+110 mJ - $\Delta t = 1 \mu s$ produit un gain d'intensité d'environ un facteur 4 pour les raies de Cl I, inférieur à celui obtenu pour les raies de Cl II. Ainsi, pour les raies de chlore, on retrouve **une plus grande amélioration de la sensibilité des raies de Cl II en comparaison aux raies de Cl I avec les expériences de double impulsion réalisées sur l'échantillon de chlorure de sodium.**

On peut également constater une baisse de l'émission de la raie d'O I (844,79 nm) avec l'approche CG 110+110 mJ - $\Delta t = 1 \mu s$, ce qui concorde avec l'hypothèse du **changement de l'atmosphère d'analyse en double impulsion** (voir paragraphe III.2.2.2.1).

➤ L'étude sur du chlorure de sodium confirme les potentialités de la technique de la double impulsion pour la **détection des éléments émettant des raies à partir de hauts niveaux d'énergie de départ**, comme les halogènes, dans des matrices pauvres en raies.

IV.5. Comparaison des différentes matrices

L'efficacité de la double impulsion est évaluée à partir d'analyses temporelles sur les différentes matrices (aluminium, verres, roches, aciers).

La Figure 84 présente les profils temporels de la raie de Mg II (279,55 nm) mesurés pour des échantillons d'aluminium, de verre et de trachyandésite selon l'approche CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$.

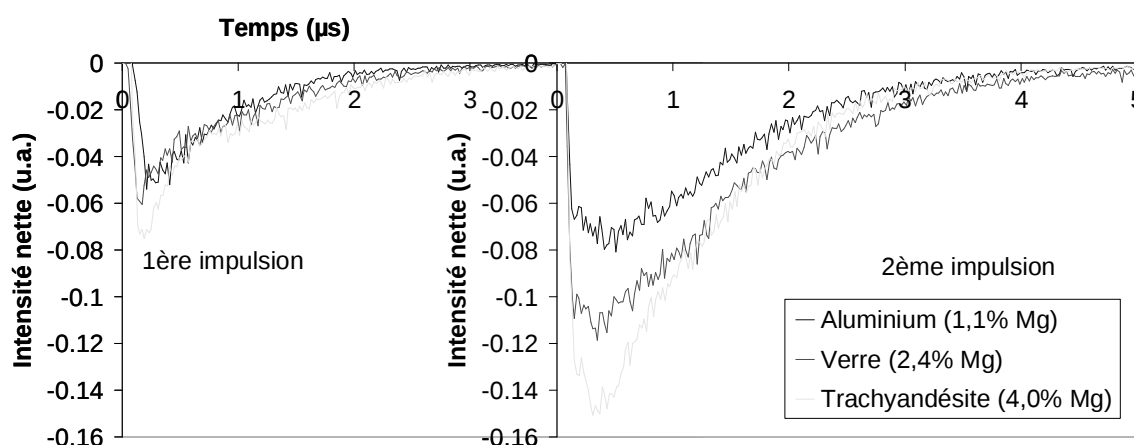


Figure 84 : Profils temporels de la raie de Mg II (279,55 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour différents échantillons (aluminium, verre, trachyandésite), les concentrations en Mg sont données entre parenthèses.

Quelle que soit la matrice analysée (aluminium, verre, trachyandésite), les expériences de double impulsion induisent des gains d'intensité pour la raie de Mg II (279,55 nm). En comparant les aires sous les profils temporels, une augmentation d'intensité supérieure est observée pour l'échantillon de verre en adéquation avec les résultats donnés précédemment (voir paragraphe IV.1.2).

Sur la Figure 85 sont comparés les profils temporels de la raie de Fe I (372,00 nm) pour les échantillons de trachyandésite et d'acier.

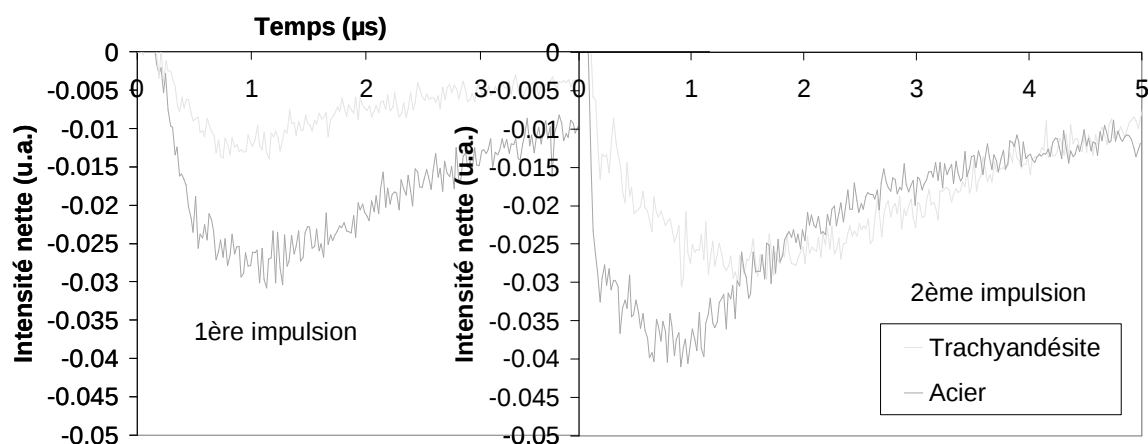


Figure 85 : Profils temporels de la raie de Fe I (372,00 nm) obtenus en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 1 \mu s$) pour différents échantillons (acier, trachyandésite).

Pour la trachyandésite, en comparant les aires sous les profils temporels, l'approche de la double impulsion entraîne une hausse d'intensité d'environ un facteur 3. Le gain obtenu pour la raie de Fe I (372,00 nm) est du même ordre de grandeur que celui mesuré pour la raie de Mg II (279,55 nm) en accord avec la Figure 73. Par contre, l'intensité de la raie de Fe I (372,00 nm) détectée à partir de l'acier augmente peu (d'environ un facteur 1,4), ce qui est cohérent avec la section IV.3.1.1.

Les études menées sur les différents types de matériaux prouvent que **les gains d'intensité observés en double impulsion dépendent de l'échantillon analysé**. La Figure 86 récapitule les gains d'intensité obtenus en fonction des niveaux d'énergie de départ pour les différentes matrices (aluminium, verre, obsidienne, trachyandésite, acier).

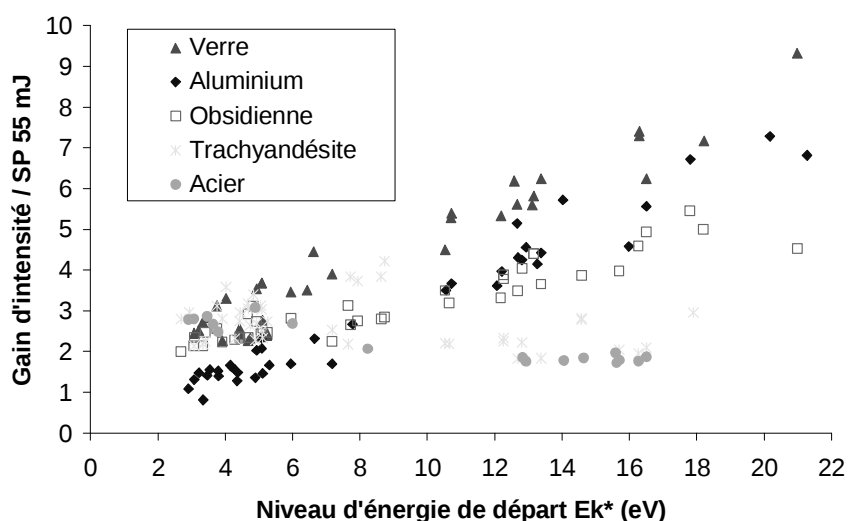


Figure 86 : Gain d'intensité obtenu en fonction du niveau d'énergie de raies d'émission en double impulsion (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour différents types de matériaux.

L'approche de la double impulsion assure une augmentation préférentielle des intensités d'émission des raies provenant de niveaux d'énergie de départ élevés pour les matrices vitreuses synthétiques et naturelles (verre, obsidienne) et pour l'aluminium. Par contre, dans les mêmes conditions, les intensités d'émission des raies issues de hauts niveaux d'énergie de départ et détectées à partir de la trachyandésite (roche non vitreuse) et de l'acier sont peu affectées par les expériences de double impulsion.

Comme décrit précédemment, l'efficacité de la double impulsion repose sur une élévation de la température du plasma pour les matrices vitreuses et l'aluminium. Pour la trachyandésite et l'acier, deux matrices riches en fer, on peut supposer que l'augmentation de la température est plus difficile à atteindre. En effet, les raies de fer peuvent se désexciter par de multiples transitions et les niveaux d'excitation élevés sont alors plus difficilement peuplés.

Plus les matrices contiennent des éléments émetteurs de nombreuses raies en fortes proportions (comme le fer ou le titane), plus l'efficacité de l'approche de la double impulsion diminue vis-à-vis de la réexcitation des niveaux d'énergie de départ élevés.

Ainsi, les hausses des intensités d'émission mesurées en double impulsion peuvent être annoncées par ordre décroissant d'efficacité selon :

Verre synthétique > Aluminium > Roche vitreuse > Roche non vitreuse > Acier.

A partir de l'Equation donnée sur la Figure 72, il est possible de prévoir les gains d'intensité en double impulsion pour les raies d'émission les plus sensibles en AL/SEO pour des matrices favorables, telles que les matrices vitreuses. Le **Tableau 29** récapitule les gains d'intensité attendus en double impulsion CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$ (en comparaison au cas SP 55 mJ) pour des matrices vitreuses. Le choix des raies neutres et ioniques est issu des données de Sansonetti et al. [61]. Les raies utilisées pour chaque élément sont reportées dans le **Tableau 30**.

➤ La technique de la double impulsion laser peut se révéler prometteuse pour l'analyse de **matrices vitreuses contenant des éléments émetteurs de raies issues de hauts niveaux d'énergie de départ**, comme les **halogènes**.

AL/SEO (notées respectivement I et II).

H I : 5,2												He						
Li I : 2,3		Be												F		Ne		
Na I : 2,4 I : 2,7		Mg I : 2,8 II : 5,2												Cl I : 4,6 II : 19,9		Ar		
K I : 2,3 I : 2,6		Ca I : 2,5 II : 5,7		Sc	Ti I : 2,6 II : 4,7	V	Cr I : 2,6 II : 5,5	Mn I : 2,6 II : 5,3	Fe I : 2,6 II : 5,5	Co	Ni I : 2,6 II : 6,1	Cu I : 2,7 II : 7,1	Zn I : 3,7 II : 9,9	Ga	Ge	As	Se I : 4,2 II : 15,9	Kr
Rb II : 13,1		Sr I : 2,5 II : 4,4		Y	Zr I : 2,6 II : 4,7	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te I : 3,8 II : 12,6	Xe
Cs		Ba II : 3,8		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb I : 2,8	Bi	Po At	Rn
Fr		Ra																
				La	Ce II : 4,3	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Ac	Th	Pa II : 4,2	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Tableau 30 : Gains d'intensité attendus (par rapport au cas SP 55 mJ) pour des matrices vitreuses dans le cadre de l'approche de double impulsion en géométrie colinéaire (CG 55+55 mJ - $\Delta t = 5 \mu s$) pour une sélection de raies d'émission neutres et ioniques les plus sensibles en AL/SEO (notées respectivement I et II).

Raie	E_k^* (eV)	Gain d'intensité	Raie	E_k^* (eV)	Gain d'intensité
H I 656,27 nm	12,11	5,2	O I 777,17 nm	10,74	4,7
Li I 670,77 nm	1,85	2,3	S I 921,31 nm	7,87	3,7
Na I 589,00 nm	2,10	2,4	S II 545,38 nm	26,35	16,2
Na I 330,23 nm	3,75	2,7	Cl I 837,69 nm	10,40	4,6
K I 769,89 nm	1,62	2,3	Cl II 479,46 nm	29,00	19,9
K I 404,41 nm	3,07	2,6	Br I 827,43 nm	9,39	4,2
Rb II 424,44 nm	23,68	13,1	Br II 470,37 nm	26,13	15,9
Mg I 285,21 nm	4,35	2,8	I I 905,83 nm	8,16	3,8
Mg II 280,27 nm	12,07	5,2	I II 562,57 nm	23,21	12,6
Ca I 422,68 nm	2,96	2,5	Ce II 394,27 nm	9,55	4,3
Ca II 317,95 nm	13,16	5,7	U II 385,96 nm	9,46	4,2
Sr I 460,73 nm	2,69	2,5			
Sr II 407,74 nm	8,73	4,0			
Ba II 455,40 nm	7,93	3,8			
Ti I 363,54 nm	3,41	2,6			
Ti II 323,45 nm	10,72	4,7			
Cr I 357,88 nm	3,46	2,6			
Cr II 283,56 nm	12,69	5,5			
Mn I 403,30 nm	3,08	2,6			
Mn II 260,57 nm	12,19	5,3			
Fe I 372,00 nm	3,33	2,6			
Fe II 259,95 nm	12,67	5,5			
Ni I 352,45 nm	3,54	2,6			
Ni II 231,61 nm	14,03	6,1			
Cu I 327,39 nm	3,79	2,7			
Cu II 224,69 nm	15,99	7,1			
Zn I 334,50 nm	7,78	3,7			
Zn II 255,76 nm	20,18	9,9			
B I 249,68 nm	4,96	3,0			
Al I 394,40 nm	3,14	2,6			
Al II 281,62 nm	17,80	8,2			
C I 247,85 nm	7,70	3,7			
Si II 413,10 nm	20,99	10,6			
Pb I 405,78 nm	4,37	2,8			
P I 255,49 nm	7,18	3,5			

Conclusion et Perspectives

L'**Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO)** est une technique à fort potentiel pour l'analyse élémentaire de tout type de matériau. Or, les éléments en traces d'intérêt nucléaire et géologique, tels que les halogènes, sont relativement difficiles à détecter avec une grande sensibilité en AL/SEO en raison des niveaux d'énergie de départ élevés de leurs raies d'émission. La **technique de la double impulsion laser** a été utilisée en vue de l'**amélioration des performances analytiques de l'AL/SEO de tels éléments**. Cette approche a été étudiée sur des échantillons solides en aluminium avant d'être appliquée sur d'autres matériaux dans le cadre d'analyses globales en AL/SEO.

La technique de la double impulsion laser a été développée sur des matrices de référence en aluminium selon différentes configurations des deux faisceaux laser (**géométrie orthogonale** et **géométrie colinéaire**). La géométrie orthogonale des faisceaux laser a tout d'abord été adoptée. Les principaux paramètres expérimentaux (durée entre les deux impulsions, délai d'acquisition des signaux d'émission) ont été optimisés à partir d'analyses temporelles et spectrales pour maximiser le gain double impulsion/simple impulsion pour les intensités des raies d'émission. Une fois les conditions opératoires optimisées, les performances analytiques ont été caractérisées. Le même travail a été mené pour la géométrie colinéaire.

En comparaison à une approche AL/SEO classique en simple impulsion, **le gain d'intensité mesuré en double impulsion sur des échantillons en aluminium dépend :**

➤ **Des paramètres temporels.**

L'efficacité de la technique de la double impulsion laser doit être évaluée dans des conditions optimales d'analyses en AL/SEO, ce qui a été peu réalisé dans les précédents travaux reportés dans la littérature.

➤ **Du niveau d'énergie de départ des raies d'émission.**

Quelle que soit la configuration, les augmentations des intensités sont d'autant plus fortes que les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission sont élevés. L'approche de la double impulsion laser assure ainsi une meilleure détection des raies provenant de hauts niveaux d'énergie de départ.

➤ **De la concentration des éléments.**

Pour les deux géométries, la technique de la double impulsion laser améliore la sensibilité analytique des éléments présents en traces dans les échantillons d'aluminium. Par ailleurs, en géométrie colinéaire, une diminution de l'effet d'auto-absorption a été mise en évidence pour les éléments contenus en fortes concentrations.

Les études sur les **échantillons d'aluminium** ont permis de **mieux comprendre les processus physiques impliqués** dans les différentes configurations utilisées dans les expériences de double impulsion et les valeurs optimales de la durée entre les deux impulsions. Une interprétation des résultats a été proposée. L'efficacité de l'approche de la double impulsion laser serait liée à la capacité d'absorption du plasma préexistant vis-à-vis de la seconde impulsion et/ou à la création d'un environnement équivalent à une atmosphère sous pression réduite. Cependant, quelle que soit la géométrie, les expériences de double impulsion conduisent à une élévation de la température du plasma pour les cibles en aluminium, ce qui explique la corrélation établie entre les gains d'intensité obtenus en double impulsion et les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission.

Dans le cadre de la technique de la double impulsion laser en AL/SEO, la géométrie colinéaire des faisceaux laser est plus simple à mettre en œuvre que la géométrie orthogonale pour un gain équivalent. Cette configuration a été retenue pour déterminer le comportement de **différents types de matériaux solides** (verres synthétiques, roches, aciers, chlorure de sodium) vis-à-vis de l'approche de la double impulsion laser. Il a été démontré que **les hausses des intensités d'émission obtenues en double impulsion dépendent fortement de la matrice analysée.**

Les verres synthétiques se comportent de manière similaire aux échantillons d'aluminium. Le comportement des roches vitreuses en double impulsion peut être simulé à partir de celui observé pour les verres synthétiques. De même que pour l'aluminium, plus les niveaux d'énergie de départ des raies d'émission sont élevés, plus les hausses des signaux observées en double impulsion sont importantes pour les verres synthétiques et les roches vitreuses. Par contre, pour les roches non vitreuses, les raies de hauts niveaux d'énergie de départ sont peu affectées par les expériences de double impulsion. De même, l'approche de la double impulsion laser n'améliore pas la détection des raies d'émission issues d'échantillons d'acier. Les résultats ont été interprétés par la présence de nombreuses raies de fer dans ces deux types de matrices, qui limiteraient le peuplement des transitions de hauts niveaux d'énergie de départ.

Les éléments émetteurs de raies à partir de hauts niveaux d'énergie de départ et présents dans des matrices dont les éléments majeurs émettent peu de raies sont fortement sensibles aux expériences de double impulsion laser. Ainsi, les différents matériaux peuvent être classés par ordre décroissant d'efficacité de l'approche de la double impulsion laser selon : **Verre synthétique > Aluminium > Roche vitreuse > Roche non vitreuse > Acier.**

L'étude sur l'échantillon de chlorure de sodium a confirmé les potentialités de la technique de la double impulsion pour la détection du chlore, élément émettant des raies à partir de niveaux d'énergie de départ élevés, dans une matrice pauvre en raies.

La technique de la double impulsion laser en AL/SEO peut s'avérer particulièrement intéressante pour améliorer la sensibilité analytique vis-à-vis de matrices vitreuses contenant des éléments émettant des raies issues de hauts niveaux d'énergie de départ, tels que les halogènes.

Ce travail a permis de **déterminer l'efficacité de la technique de la double impulsion laser en AL/SEO** et d'**expliquer la diversité des résultats donnés dans la littérature.**

Des travaux supplémentaires semblent nécessaires afin de poursuivre la compréhension du comportement des différents types de matrices en double impulsion. Des études sur l'influence de l'énergie laser pour chaque impulsion peuvent être envisagées de manière à optimiser les étapes d'ablation et de réexcitation mais aussi pour confirmer l'existence d'un seuil d'efficacité pour la technique de la double impulsion laser.

Par ailleurs, les gains d'intensité induits par les expériences de double impulsion sont relativement modérés pour des analyses globales de solides en AL/SEO. Il serait intéressant d'appliquer l'approche de la double impulsion laser pour des analyses localisées en micro-AL/SEO ou sur des solutions liquides. En effet, dans ces deux cas, les expériences d'AL/SEO sont particulièrement sensibles à l'atmosphère dans laquelle se forme le plasma, d'où un apport de la technique de la double impulsion laser.

Références bibliographiques

1. Menut, D., Fichet, P., Lacour, J.-L., Rivoallan, A., Mauchien, P., Micro Laser Induced Plasma Spectroscopy Technique (micro LIBS): a powerful method to perform quantitative surface mapping on conductive or non-conductive samples, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6063-6071.
2. Boiron, M.C., Dubessy, J., André, N., Briand, A., Lacour, J.L., Mauchien, P., Mermet, J.M., Analysis of mono-atomic ions in individual fluid inclusions by laser-produced plasma emission spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 917-923.
3. Fabre, C., Reconstitution chimique des paléofluides par spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser - Applications aux fluides alpins et aux fluides de bassins, Thèse de l'Université de Nancy 1, 2000.
4. Geertsens, C., Etude de la microablation laser à pression atmosphérique en vue de la cartographie élémentaire des solides, Thèse de l'Ecole Polytechnique, 1996.
5. Detalle, V., Analyse de l'homogénéité du combustible nucléaire MOX par Spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser (SEPIL), Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon I, 1999.
6. Radziemski, L.J., Cremers, D.A., Laser-induced plasmas and applications, Marcel Dekker, New York, 1989.
7. Fichet, P., Menut, D., Brennetot, R., Vors, E., Rivoallan, A., Analysis by LIBS of complex solids, liquids and powders with an echelle spectrometer, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6029-6035.
8. Autin, M., Caractérisation par spectrométrie d'émission et de fluorescence d'un plasma produit par ablation laser à pression atmosphérique - Application à l'analyse élémentaire dans les solides, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon I, 1990.
9. André, N., Etude des plasmas produits par laser à pression atmosphérique en vue de l'analyse élémentaire, Thèse de l'Université Paris XI, 1995.
10. Nouvellon, C., Etude des paramètres de l'interaction laser-cible qui influencent la composition du plasma créé par ablation laser en vue de l'analyse élémentaire quantitative des matériaux, Thèse de l'Université d'Orléans, 1999.
11. Sallé, B., Etude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des matériaux, Thèse de l'Université d'Orléans, 1999.
12. Fichet, P., Mauchien, P., Moulin, C., Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 53 (1999) 1111-1117.
13. Fichet, P., Mauchien, P., Wagner, J.-F., Moulin, C., Quantitative elemental determination in water and oil by laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 429 (2001) 269-278.
14. Fichet, P., Tabarant, M., Sallé, B., Gautier, C., Lacour, J.-L., Optimizing LIBS analysis in liquids using echelle spectrometer systems, *Spectrochim. Acta Part B* soumis en 2005.
15. Sallé, B., Lacour, J.-L., Vors, E., Fichet, P., Maurice, S., Cremers, D.A., Wiens, R.C., Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1413-1422.

16. Sallé, B., Cremers, D.A., Maurice, S., Wiens, R.C., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 479-790.
17. Fabre, C., Boiron, M.-C., Dubessy, J., Chabiron, A., Charoy, B., Crespo, T.M., Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: An exploratory study, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 66 (2002) 1401-1407.
18. Fabre, C., Boiron, M.-C., Dubessy, J., Cathelineau, M., Banks, D.A., Palaeofluid chemistry of a single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman Spectroscopy) of an Alpine fluid (Mont-Blanc), *Chem. Geol.* 182 (2002) 249-264.
19. Detalle, V., Héon, R., Sabsabi, M., St-Onge, L., An evaluation of a commercial Echelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser induced plasma spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 1011-1025.
20. Sallé, B., Evaluation de la méthode "Calibration Free" pour l'analyse LIBS, Note technique 2004 NT/CEA/SAC_007/001.
21. Yalçın, Ş., Crosley, D.R., Smith, G.P., Faris, G.W., Influence of ambient conditions on the laser air spark, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 121-130.
22. Aguilera, J.A., Bengoechea, J., Aragón, C., Spatial characterization of laser induced plasmas obtained in air and argon with different laser focusing distances, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 461-469.
23. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Florida, 62nd edition, 1981-1982, p. E-351.
24. Autin, M., Briand, A., Mauchien, P., Mermet, J.-M., Characterization by emission spectrometry of a laser-produced plasma from a copper target in air at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993) 851-862.
25. Rusak, D.A., Castle, B.C., Smith, B.W., Winefordner, J.D., Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy, *Crit. Rev. in Anal. Chem.* 27 (1997) 257-290.
26. Winefordner, J.D., Gornushkin, I.B., Correll, T., Gibb, E., Smith, B.W., Omenetto, N., Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1061-1083.
27. St-Onge, L., Sabsabi, M., Cielo, P., Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode, *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 407-415.
28. St-Onge, L., Detalle, V., Sabsabi, M., Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 121-135.
29. Sattmann, R., Sturm, V., Noll, R., Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses, *Appl. Phys.* 28 (1995) 2181-2187.
30. Noll, R., Bette, H., Brysch, A., Kraushaar, M., Mönch, I., Peter, L., Sturm, V., Laser-induced breakdown spectroscopy – applications for production control and quality assurance in the steel industry, *Spectrochim. Acta B* 56 (2001) 637-649.

31. Bassiotis, I., Diamantopoulou, A., Giannoudakos, A., Roubani-Kalantzopoulou, F., Kompitsas, M., Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 671-683.
32. Sturm, V., Vrenegor, J., Noll, R., Hemmerlin, M., Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 451-456.
33. Kraushaar, M., Noll, R., Schmitz, H.-U., Slag Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 57 (2003) 1282-1287.
34. Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E., Influence of ambient gas pressure on laser induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1907-1917.
35. Stepputat, M., Noll, R., On-Line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with Laser-Induced Breakdown Spectrometry, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6210-6220.
36. Sattmann, R., Mönch, I., Krause, H., Noll, R., Couris, S., Hatzia Apostolou, A., Mavromanolakis, A., Fotakis, C., Larrauri, E., Miguel, R., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Polymer Identification, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 456-461.
37. Panne, U., Haisch, C., Clara, M., Niessner, R., Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics, *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 1957-1968.
38. Panne, U., Haisch, C., Clara, M., Niessner, R., Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II. Process analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 1969-1981.
39. Zikratov, G., Vasudev, R., Yueh, F.Y., Zingh, J.P., Laser Induced breakdown spectroscopy of hafnium doped vitrified glass, *Glass Technol.* 40 (1999) 84-88.
40. Su, C.F., Feng, S., Singh, J.P., Yueh, F.-Y., Rigsby, J.T., Monts, D.L., Cook, R.L., Glass composition measurement using laser induced breakdown spectrometry, *Glass Technology* 41 (2000) 16-21.
41. Stratis, D.N., Eland, K.L., Angel, S.M., Enhancement of aluminum, titanium and iron in glass using pre-ablation spark dual-pulse LIBS, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 1719-1726.
42. Yun, J.-I., Klenze, R., Kim, J.-I., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt. Part I: Characterization and Evaluation of the Method, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 437-448.
43. Yun, J.-I., Klenze, R., Kim, J.-I., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt Simulants. Part II: Analyses of Molten Glass Samples, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 852-858.
44. St-Onge, L., Kwong, E., Sabsabi, M., Vadas, E.B., Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 57 (2002) 1131-1140.
45. Anglos, D., Melesanaki, K., Zafriopoulos, V., Gresalfi, M.J., Miller, J.C., Laser induced breakdown spectroscopy for the analysis of 150-year-old Daguerreotypes, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 423-432.

46. Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., Caneve, L., Giardini, A., Spizzichino, V., LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 502-504.
47. Fabre, C., Boiron, M.-C., Dubessy, J., Moissette, A., Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation optical emission spectroscopy: development and applications to natural fluid inclusions, *J. Anal. At. Spec.* 14 (1999) 913-922.
48. Derome, D., Cuney, M., Cathelineau, M., Fabre, C., Dubessy, J., Bruneton, P., Hubert, A., A detailed fluid inclusion study in silicified breccias from the Kombolgie sandstones (Northern Territory, Australia): inferences for the genesis of middle-Proterozoic unconformity-type uranium deposits, *J. Geochem. Explor.* 80 (2003) 259-275.
49. Arp, Z.A., Cremers, D.A., Harris, R.D., Oschwald, D.M., Parker Jr., G.R., Wayne, D.M., Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus mission, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 987-999.
50. Wisbrun, R., Schechter, I., Niessner, R., Schröder, H., Kompa, K.L., Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by Laser Plasma Spectroscopy, *Anal. Chem.* 66 (1994) 2964-2975.
51. Eppler, A.S., Cremers, D.A., Hickmott, D.D., Ferris, M.J., Koskelo, A.C., Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 50 (1996) 1175-1181.
52. Barbini, B., Colao, F., Fantoni, R., Palluci, A., Capitelli, F., Applications of laser induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils, *Appl. Phys. A* 69 (1999) S175-S178.
53. Knight, A.K., Scherbarth, N.L., Cremers, D.A., Ferris, M.J., Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for applications to space exploration, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 331-340.
54. Capitelli, F., Colao, F., Provenzano, M.R., Fantoni, R., Brunetti, G., Senesi, N., Determination of heavy metals in soils by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Geoderma* 106 (2002) 45-62.
55. Bulatov, V., Krasniker, R., Schechter, I., Study of Matrix Effects in Laser Plasma Spectroscopy by Combined Multifiber Spatial and Temporal Resolutions, *Anal. Chem.* 70 (1998) 5302-5311.
56. Lazic, V., Barbini, R., Colao, F., Fantoni, R., Palucci, A., Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 807-820.
57. Barbini, B., Colao, F., Lazic, V., Fantoni, R., Palluci, A., Angelone, M., On board LIBS analysis of marine sediments collected during the XVI Italian campaign in Antarctica, *Spectrochim. Acta B* 57 (2002) 1203-1218.
58. Miziolek A.W., et al., LIBS elemental database, 2001, US Army Research Laboratory, <http://www.arl.army.mil/wmrd/LIBS>.
59. ISO 11843-2, Capability of detection, Genève, Switzerland, 2000.
60. Menut, D., Fichet, P., Rivoallan, A., Evaluation des performances de la macro ablation laser couplée à la spectrométrie d'émission optique (AL/SEO) sur alliage d'aluminium, présentation des résultats quantifiés, perspectives de développement de la technique, rapport d'avancement n°2, Note technique CEA NT-2001-037.

61. Sansonetti, J.E., Martin, W.C., Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, NIST, 2003, http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_name.htm.
62. Dudragne, L., Procédé d'identification et d'analyse de polluants en milieu gazeux et sur cible par Spectroscopie de Plasma induit par Laser, Thèse de l'Université de Paris VI, 1998.
63. Smith, P.L., Heise, C., Esmond, J.R., Kurucz, R.L., Kurucz Atomic Line Database, 1995, <http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html>.
64. Motelica-Heino, M., Donard, O.F.X., Mermet, J.M., Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 675-682.
65. Günther, D., v. Quad, A., Wirz, R., Cousin, H., Dietrich, V.J., Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards, *Mikrochim. Acta* 136 (2001) 101-107.
66. Rodushkin, I., Axelsson, M.D., Malinovsky, D., Baxter, D.C., Analyte- and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Part 1., *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1223-1230.
67. Rodushkin, I., Axelsson, M.D., Malinovsky, D., Baxter, D.C., Analyte- and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Part 2., *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1231-1239.
68. Gornushkin, S.I., Gornushkin, I.B., Anzano, J.M., Smith, B.W., Winefordner, J.D., Effective normalization technique for correction of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy detection of magnesium in powdered samples, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 433-436.
69. Bustamante, M.F., Rinaldi, C.A., Ferrero, J.C., Laser induced breakdown spectroscopy characterization of Ca in a soil depth profile, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 303-309.
70. Semerok, A., Chaléard, C., Detalle, V., et al., Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses, *Appl. Sci. Surf.* 138-139 (1999) 311-314.
71. Chaléard, C., Mauchien, P., André, N., Uebbing, J., Lacour, J.-L., Geertsen, C., Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 183-188.
72. Sdorra, W., Quentmeier, A., Niemax, K., Basic investigations for laser microanalysis: II. Laser-induced fluorescence in laser-produced sample plumes, *Mikrochim. Acta II* (1989) 201-218.
73. Telle, H.H., Beddows, D.C.S., Morris, G.W., Samek, O., Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 947-960.
74. Gornushkin, I.B., Baker, S.A., Winefordner, J.D., Determination of lead in metallic reference materials by laser ablation combined with laser excited atomic fluorescence, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1653-1662.

75. Gornushkin, I.B., Kim, J.E., Smith, B.W., Baker, S.A., Winefordner, J.D., Determination of cobalt in soil, steel and graphite using excited-state laser fluorescence induced in a laser spark, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 1055-1059.
76. Hilbk-Kortenbruck, F., Noll, R., Wintjens, P., Falls, H., Becker, C., Analysis of heavy metals in soil using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001), 933-945.
77. Evans, E.H., Day, J.A., Price, W.J., Smith, C.M.M., Sutton, K., Tyson, J.F., Atomic spectrometry update. Advances in atomic emission, absorption and fluorescence and related techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 808-833.
78. Iida, Y., Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples, *Spectrochim. Acta Part B* 45 (1990) 1353-1367.
79. Vadillo, J.M., Fernandez Romero, J.M., Rodriguez, C., Laserna, J.J., Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 1009-1015.
80. Lee, Y.I., Thiem, T.L., Kim, G.H., Teng, Y.Y., Sneddon, J., Interaction of an excimer-laser beam with metals. Part III: The effect of a controlled atmosphere in laser-ablated plasma emission, *Appl. Spectrosc.* 46 (1992) 1597-1604.
81. Sdorra, W., Niemax, K., Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes, *Mikrochim. Acta* 107 (1992) 319-327.
82. Geertsen, C., Lacour, J.-L., Mauchien, P., Pierrard, P., Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminum samples, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 1403-1416.
83. Man, B.Y., Wang, X.T., Wang, G.T., Effect of ambient pressure on the generation and the propagation of plasmas produced by pulsed laser ablation of metal Al in air, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 1910-1915.
84. Gautier, C., Fichet, P., Menut, D., Lacour, J.-L., L'Hermite, D., Dubessy, Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 265-275.
85. Gautier, C., Fichet, P., Menut, D., Lacour, J.-L., L'Hermite, D., Dubessy, J., Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 975-986.
86. Laville, S., Vidal, F., Johnston, T.W., Chaker, M., Le Drogoff, B., Barthélemy, O., Margot, J., Sabsabi, M., Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences, *Physics of plasmas* 11 (2004) 2182-2190.
87. Drawin, H.W., Felenbok, P., Data for plasmas in local thermodynamic equilibrium, Gauthier-Villars, Paris, 1965, p. 300,346.
88. Cremers, D.A., Radziemski, L.J., Loree, T.R., Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Appl. Spectrosc.* 38 (1984) 721-729.
89. Nakamura, S., Ito, Y., Sone, K., Hiraga, H., Kaneko, K., Determination of an iron suspension in water by laser-induced breakdown spectroscopy with two sequential laser pulses, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2981-2986.

90. Nyga, R., Neu, W., Double-pulse technique for optical emission spectroscopy of ablation plasmas of samples in liquids, *Opt. Lett.* 18 (1993) 747-749.
91. Uebbing, J., Brust, J., Sdorra, W., Leis, F., Niemax, K., Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser, *Appl. Spectrosc.* 45 (1991) 1419-1423.
92. Pu, X.Y., Cheung, N.H., ArF Laser Induced Plasma Spectroscopy of lead ions in aqueous solutions: plume reheating with a second Nd:YAG pulse, *Appl. Spectrosc.* 57 (2003) 588-590.
93. Kuwako, A., Uchida, Y., Maeda, K., Supersensitive detection of sodium in water with use of dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6052-6056.
94. Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M., Cristoforetti, G., Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1115-1130.
95. Stratis, D.N., Eland, K.L., Angel, S.M., Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 1270-1274.
96. Stratis, D.N., Eland, K.L., Angel, S.M., Effect of pulse delay time on a pre-ablation dual-pulse LIBS plasma, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 1297-1303.
97. Pearman, W., Scaffidi, J., Angel, S.M., Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6085-6093.
98. Scaffidi, J., Pearman, W., Lawrence, M., Carter, J.C., Colston, B.W., Angel, S.M., Spatial and temporal dependence of interspark interactions in femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Optics* 43 (2004) 5243-5250.
99. Rai, V.N., Yueh, F.-Y., Singh, J.P., Study of laser-induced breakdown emission from liquid under double-pulse excitation, *Appl. Opt.* 42 (2003) 2094-2101.
100. Koch, S., Court, R., Garen, W., Neu, W., Reuter, R., Detection of manganese in solution in a cavitation bubble using LIBS technique, *Proceedings of the third International Conference on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications*, Sociedad de Espectroscopia Aplicada, Spain, 2004.
101. Noll, R., Sattmann, R., Sturm, V., Winkelmann, S., Space- and time-resolved dynamics of plasmas generated by laser double pulses interacting with metallic samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 419-428.
102. Colao, F., Lazic, V., Fantoni, R., Pershin, S., A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1167-1179.
103. Burakov, V.S., Bokhonov, A.F., Nedel'ko, M.I., Tarasenko, N.V., Change in the ionisation state of a surface laser-produced aluminium plasma in double-pulse ablation modes, *Quantum Electron.* 33 (2003) 1065-1073.
104. Corsi, M., Cristoforetti, G., Giuffrida, M., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E., Vallebona, C., Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 723-735.
105. Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E., Characterization of a collinear double pulse laser-induced plasma at several ambient gas pressures by spectrally- and time-resolved imaging, *Applied Physics B* 4-5 (2005) 559-568.

106. De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Colao, F., Fantoni, R., Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1431-1438.
107. Sdorra, W., Brust, J., Niemax, K., Basic investigations for laser microanalysis: IV. The dependence on the laser wavelength in laser ablation, *Mikrochim. Acta II* 108 (1992) 1-10.
108. Geertsen, C., Briand, A., Chartier, F., Lacour, J.-L., Mauchien, P., Sjöström, S., Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure - Implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 17-22.
109. González, J., Liu, C., Yoo, J., Mao, X., Russo, R.E., Double-pulse laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 27-31.
110. Haisch, C., Panne, U., Niessner, R., Combination of an intensified charge coupled device with an echelle spectrometer for analysis of colloidal material by laser induced plasma spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1657-1667.
111. Hamilton, S., Al-Wazzan, R., Hanvey, A., Varagnat, A., Devlin, S., Fully integrated wide wavelength range LIBS system with high UV efficiency and resolution, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 479-482.
112. Asimellis, G., Hamilton, S., Giannoudakos, A., Kompitsas, M., Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* in press.
113. Maurice, S., Wiens, R., Manhès, G., Cremers, et al., ChemCam Instrument for the Mars Science Laboratory (MSL) Rover, Lunar and Planetary Science Congress 36th (2005), <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2005/pdf/sess48.pdf>.
114. Gautier, C., Fichet, P., Menut, D., Lacour, J.-L., L'Hermite, D., Dubessy, Main parameters influencing the double-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry, *Spectrochim. Acta Part B* accepté en 2005.
115. Hohreiter, V., Carranza, J.E., Hahn, D.W., Temporal analysis of laser-induced plasma properties as related to laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 327-333.
116. Neuilly, M., CETAMA, Précision des dosages des traces, répétabilité et limite de détection, Lavoisier Tec & Doc., 1996.

Annexes

Publications

C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.L. Lacour, D. L'hermite, J. Dubessy, Study of the double-pulse setup in an orthogonal beam geometry for Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 975-986.

C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.L. Lacour, D. L'hermite, J. Dubessy, Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in the orthogonal beam geometry, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 265-276.

C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.L. Lacour, D. L'hermite, J. Dubessy, Main parameters influencing the double-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 792-804.