



HAL
open science

Spectroscopies d'émission et d'absorption appliquées à l'analyse de plasmas produits par laser

Maxime Ribière

► **To cite this version:**

Maxime Ribière. Spectroscopies d'émission et d'absorption appliquées à l'analyse de plasmas produits par laser. Physique [physics]. Université de Rouen, 2008. Français. NNT: . tel-00443037

HAL Id: tel-00443037

<https://theses.hal.science/tel-00443037>

Submitted on 27 Dec 2009

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.

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE ROUEN

en vue de l'obtention du Doctorat

Discipline : Physique
Spécialité : Energétique

par

Maxime RIBIERE

**Spectroscopies d'émission et d'absorption appliquées
à l'analyse de plasmas produits par impulsion laser**

Soutenue publiquement le 28 novembre 2008

devant le jury composé de :

Charles De Izarra	Professeur à l'Université d'Orléans	Président
Chantal LEBORGNE	Professeur à l'Université d'Orléans	Rapporteur
Dimitrios KARABOURNIOTIS	Professeur à l'Université de Crète	Rapporteur
Bruno Chéron	Professeur à l'Université de Rouen	Directeur
Arnaud Bultel	Maître de Conférences à l'Université de Rouen	Examineur

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse M. Bruno Chéron pour m'avoir encadré durant ces trois dernières années. Je salue ses qualités de scientifique et de pédagogue exemplaire.

Je remercie spécialement Loïc Méès qui a eu la gentillesse de bien vouloir tenter une manipe d'absorption avec le laser femtoseconde, qui n'a malheureusement pu aboutir, celui-ci étant tombé en panne (le laser) au cours de cette tentative. Je le remercie également pour ces précieux conseils en instrumentation optique... et pour avoir été un collègue agréable.

Je remercie Claude Rozé pour avoir eu l'extrême gentillesse et patience de m'aider à développer la simulation Monte Carlo (présentée en Annexe A).

Je remercie tous les membres de l'atelier sans qui aucun travail n'aurait été possible. Merci à Alain Leblond, Jacky Galle, Benjamin Quevieux et tous les autres pour leurs compétences, leur gentillesse et leur bonne humeur.

Je remercie Arnaud Bultel et Pascal Boubert pour leurs conseils en cinétique chimique et spectroscopie moléculaire.

Je remercie Daniel Allano et Armelle Cessou pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont apportée sur l'utilisation du matériel que j'ai utilisé au cours de ces travaux.

Je remercie Chantal Leborgne et Dimitrios Karabourniotis pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire, ainsi que Charles De Izarra pour avoir présidé le jury de la soutenance.

Enfin, je remercie pour son soutien et sa patience ma femme, Hellen, qui au début de cette thèse a accepté de se marier et qui après ces trois années a bien voulu renouveler le bail.

Ce mémoire lui est dédié.

A ma femme,

A ma famille

SOMMAIRE

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre 1</u> : Les plasmas produits par impulsion laser.....	2
1.1 Principe ; état de l'art.....	2
1.2 Phénomènes collisionnels et radiatifs dans un plasma atomique.....	5
1.2.a Collisions élastiques.....	5
1.2.b Collisions inélastiques.....	6
1.2.c Processus radiatifs.....	7
1.3 Plasma d'aluminium créé par impulsion laser : description quantitative des processus microscopiques mis en jeu, temps caractéristiques.....	9
1.3.a Interaction du rayonnement laser avec la surface métallique.....	9
1.3.b Interaction du rayonnement laser avec le plasma.....	13
1.3.c Description de la cinétique chimique du plasma à partir de la fin de l'impulsion laser.....	28
Références du chapitre 1.....	35
<u>Chapitre 2</u> : Plasma aluminium – air à l'équilibre.....	39
2.1 Calcul de la composition d'un plasma d'aluminium à l'équilibre thermodynamique	39
2.1.a Plasma d'aluminium pur.....	39
2.1.b Influence de la présence de cuivre sur la composition du mélange.....	43
2.2 Calcul de la composition d'un mélange aluminium – air à l'équilibre thermodynamique.....	44
2.2.a Fonction de partition des molécules diatomiques.....	44
2.2.b Calcul de la composition du mélange aluminium-air.....	48
2.3 Spectres synthétiques en émission du radical AIO.....	54
2.3.a Spectre rovibrationnel d'une molécule diatomique.....	54
2.3.b Spectre synthétique de AIO : système bleu-vert.....	57
2.3.c Etude paramétrique.....	61
Références du chapitre 2.....	69

Chapitre 3 : Profils des raies spectrales.....	71
3.1 Elargissement des raies spectrales.....	71
3.1.a Elargissement naturel.....	71
3.1.b Elargissement Doppler.....	71
3.1.c Elargissement de pression.....	72
3.1.d Etude paramétrique du profil de la raie d'Al(I)	
à 396.15 nm.....	75
3.1.e Elargissement de résonance.....	78
3.2 Equation de transfert radiatif.....	79
3.2.a Approche globale de la transition.....	79
3.2.b Approche directionnelle et spectrale de la transition.....	80
3.2.b.α Influence de la densité de l'état inférieur	
de la transition, cas d'un milieu homogène.....	80
3.2.b.β Influence des gradients de densités.....	81
Références du chapitre 3.....	96
Chapitre 4 : Spectroscopie expérimentale.....	97
4.1 Dispositif expérimental ; expériences en émission.....	97
4.2 Influence des paramètres expérimentaux.....	98
4.3 Expériences en absorption.....	101
Références du chapitre 4.....	102
Chapitre 5 : Analyse quantitative de la relaxation d'un plasma	
d'aluminium sous basse pression.....	103
5.1 Etude de la relaxation du plasma lorsque celui-ci	
est optiquement mince.....	103
5.1.a Relaxation du plasma à $z = 2$ mm de la surface.....	103
5.1.b Relaxation du plasma dans le référentiel lié à sa	
région la plus lumineuse.....	114
5.1.c Relaxation du plasma pour différentes valeurs	
de la pression d'air dans l'enceinte.....	118
5.2 Etude de la relaxation du plasma aux temps courts	
et près de la surface : plasma optiquement épais.....	121
5.2.a Etude de la relaxation du plasma	
pour $z = 1$ mm ; $P = 5$ Pa.....	121
5.2.b Etude de la relaxation du plasma	
pour $z < 1$ mm ; $10 < P < 1000$ Pa.....	126
Références du chapitre 5.....	134

Chapitre 6 : Spectroscopie de photo-absorption à deux impulsions laser à la pression atmosphérique.....	136
6.1 Relaxation du plasma à $z = 0.9$ mm de la surface.....	136
6.1.a Détermination de la dimension du plasma.....	136
6.1.b Détermination des évolutions spatio-temporelles des densités des espèces ablatées.....	141
6.1.c Comparaison des valeurs des densités avec celles calculées à l'équilibre.....	153
6.2 Influence de la focalisation sur les spectres en émission.....	155
6.3 Analyse par absorption de la relaxation du plasma pour différentes distances entre l'axe d'imagerie et la surface de la cible.....	158
6.3.a Etude de la luminance du continuum émis par le plasma (2).....	159
6.3.b Evolution spatio-temporelle de la relaxation du plasma (1).....	161
6.4 Détermination de la concentration relative aluminium – magnésium dans un plasma créé par impulsion laser.....	163
Références du chapitre 6.....	167
 Conclusion	 168
 Annexe A : Etude de la diffusion des particules ablatées par une simulation Monte Carlo.....	 169
A.1 Etude de la diffusion des particules ablatées.....	169
A.2 Etude du temps de la mise à l'équilibre Maxwellien de la fonction de distribution des particules ablatées.....	177
Références de l'Annexe A.....	182
 Annexe B : Approche de la cinétique chimique d'un plasma d'aluminium : élaboration d'un modèle collisionnel-radiatif simplifié.....	 183
B.1 Présentation du modèle.....	183
B.2 Phase de création du plasma.....	186
B.3 Phase de relaxation du plasma.....	188
Références de l'annexe B.....	192

INTRODUCTION

Les études expérimentales et théoriques menées sur la spectroscopie de plasmas produits par impulsion laser au CORIA ont débuté en septembre 2005 avec les travaux de thèse de doctorat résumés dans ce mémoire. L'objectif de cette étude est de fournir les éléments nécessaires au développement d'une méthode de diagnostic quantitative de surface.

Dans cette perspective, nous avons commencé nos travaux de recherche par l'étude d'un cas test assez simple : la relaxation d'un plasma d'aluminium sous basse pression. Ceci nous a permis de quantifier les différents phénomènes physiques qui ont lieu pendant la phase de relaxation du plasma (cinétique chimique, diffusion), et de valider des codes de calcul simplifiés. En effet, malgré la quantité importante de travaux dédiés à ce type d'étude, rares sont ceux qui analysent la phase de relaxation de façon quantitative.

A terme, l'objectif est d'étendre cette méthode de diagnostic à des surfaces comportant différents éléments chimiques, sous une atmosphère d'air à la pression atmosphérique. Il est donc nécessaire de comprendre la phase de relaxation du plasma dans une situation simple avant de valider des codes de calculs plus élaborés (actuellement en développement au CORIA).

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Dans un premier chapitre, nous décrivons l'état d'avancement des recherches visant à comprendre la dynamique ainsi que la cinétique chimique des particules ablatées. Le phénomène étant instationnaire et les paramètres expérimentaux étant nombreux, il existe un nombre très important de travaux dédiés à l'analyse du phénomène dans une situation donnée, ou une partie seulement du phénomène, ce qui peut conduire à des erreurs d'interprétation notamment en ce qui concerne la notion d'équilibre, l'origine des déformations des raies spectrales...

Les chapitres 2 et 3 sont dédiés à l'étude théorique des plasmas atomiques et moléculaires. Nous étudierons dans un premier temps la composition de plasmas à l'équilibre thermodynamique (chapitre 2), puis nous décrivons le transfert radiatif ayant lieu dans les plasmas créés par impulsion laser (chapitre 3).

Les chapitres 4, 5 et 6 sont consacrés à l'analyse des résultats expérimentaux. Plus particulièrement, nous avons déterminé les temps caractéristiques de relaxation des espèces constitutives du plasma dans différentes conditions expérimentales.

Les temps caractéristiques obtenus représentent les processus chimiques qui dominent la phase de relaxation du plasma ainsi que les phénomènes de diffusion. Le rôle joué par ces deux phénomènes physiques est étudié dans les annexes A et B, où nous avons comparé les résultats expérimentaux avec une simulation Monte Carlo (pour l'étude de la diffusion) ainsi qu'avec un modèle collisionnel-radiatif (pour l'étude de la cinétique chimique).

Chapitre 1 : LES PLASMAS PRODUITS PAR IMPULSION LASER

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans la première, nous passons en revue les principales applications de la spectroscopie de plasmas produits par laser. Ensuite, nous définissons les processus physico-chimiques dans le cas général d'un plasma atomique, ce qui nous permet d'introduire certaines lois qui caractérisent l'état d'équilibre d'un plasma. Enfin, dans la troisième partie, nous faisons une description chronologique et quantitative des principaux phénomènes physiques qui ont lieu lorsque l'on éclaire une surface avec une impulsion laser : interaction laser-surface, interaction laser-plasma, cinétique chimique du plasma, et diffusion des espèces dans l'air ambiant.

1.1 Principe, état de l'art

La spectroscopie de plasmas induits par laser, communément appelée LIPS (laser induced plasma spectroscopy), LIBS (laser induced breakdown spectroscopy), ou LPPS (laser produced plasma spectroscopy), consiste à focaliser un faisceau laser, généralement en régime impulsionnel, sur un échantillon. Le rayonnement est absorbé par la cible, et les fortes densités d'énergie fournies par le laser ont pour effet de provoquer un échauffement local de la cible jusqu'à la température de vaporisation. La vapeur ainsi produite est soumise elle aussi au rayonnement du laser (dans le cas des impulsions laser nano-secondes) qui a pour effet de chauffer le gaz, puis de l'ioniser, créant ainsi un plasma chaud et dense, dont les espèces constitutives vont diffuser dans le gaz environnant. Cet aspect dynamique a beaucoup d'importance car il conditionne le refroidissement (la relaxation) du plasma, phase pendant laquelle se fera l'étude expérimentale.

Le rayonnement émis par le plasma est collecté par un dispositif optique approprié (lentilles, fibres optiques) puis imagé sur la fente d'entrée d'un spectromètre, séparant les composantes spectrales du plasma qui sont enfin détectées par une caméra intensifiée.

Cette technique d'ablation laser a de nombreuses applications, comme par exemple le diagnostic de surfaces. Ainsi, en analysant le spectre rayonné par le plasma produit, il est possible de déterminer la composition chimique de la surface ablatée : chaque élément chimique possédant une « signature » spectrale bien connue. On conçoit que cette technique d'analyse s'étend à tous types de matériaux, la seule condition à la faisabilité d'une détermination de composition chimique étant que l'énergie apportée par le laser soit supérieure au seuil d'ablation du matériau, ce qui en pratique sera toujours le cas (même pour les matériaux réfractaires). En revanche, faire de la LIPS une technique d'analyse quantitative est une tâche complexe, du fait du caractère instationnaire du phénomène et de sa très courte durée de vie (quelques μs seulement), mais aussi du fait de l'interaction du plasma créé avec le gaz ambiant, qui donne lieu à une cinétique chimique complexe. Ces caractéristiques liées aux plasmas de LIPS nécessitent un traitement des données expérimentales qui s'avère être fastidieux.

La LIPS appliquée au diagnostic a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [1], et a même conduit à la commercialisation de dispositifs, mais ces instruments ainsi que bon nombre de techniques développées sont insuffisantes pour garantir à l'utilisateur des mesures quantitatives précises et reproductibles.

Parmi les nombreux travaux dédiés à l'analyse de surfaces, nous citerons quelques exemples d'applications qui ont retenu notre attention. En particulier, la NASA a choisi la LIPS comme technique de diagnostic embarquée pour analyser le sol Martien. Ainsi, Sallé et al. [2] ont étudié et comparé différentes méthodes de détermination quantitative de

composition de roches à partir de courbes de calibration. Ces courbes sont obtenues de la manière suivante : L'élément chimique (noté A) dont on désire connaître la concentration est inclus dans une matrice en concentration relative connue. En sélectionnant une raie spectrale, et en mesurant l'intensité émise, on associe à une concentration donnée un certain signal. Cette opération est répétée pour plusieurs échantillons contenant A en concentration croissante. L'évolution de l'intensité des raies détectées en fonction de la concentration relative de l'élément A dans l'échantillon constitue ainsi les courbes de calibration. La comparaison entre l'intensité émise par l'élément A en concentration inconnue dans un échantillon avec les courbes de calibration préalablement obtenues permet de déterminer la concentration relative de A dans l'échantillon étudié. Ainsi, cette technique permis à Vieitez et al. [3] de déterminer des concentrations de cuivre inférieures à 200 ppm dans des échantillons d'acier ; Panne et al. [4-5] ont pu par cette méthode déterminer des rapports de concentrations entre SiO_2 , Al_2O_3 et CaO dans un plasma créé en ablatant du verre lors d'un processus de vitrification. La LIPS est aussi utilisée pour faire du diagnostic sur des particules fines (aérosols) [6-7], Cheung [8] a ainsi pu déterminer des concentrations de métaux inférieures à 10 ng/m^3 dans des particules nanométriques.

Les courbes de calibration révèlent des évolutions monotones croissantes, mais non linéaires [9]. Cette non linéarité est attribuée aux effets d'auto-absorption, qui ont pour conséquence de restreindre le domaine de validité des courbes de calibration à la partie linéaire de celle-ci, c'est à dire pour des concentrations faibles de l'élément chimique étudié. La prise en compte d'un tel phénomène a été effectuée dans plusieurs travaux : Lazic et al. [10] ont déterminé des concentrations de silicium, aluminium, calcium... dans des sédiments en tenant compte des effets d'auto-absorption, ce qui leur a permis de déterminer avec précision des concentrations relatives élevées.

Une autre source d'erreur intervenant lors de la détermination des courbes de calibration provient de l'inhomogénéité du plasma produit qui a pour effet de déformer les raies spectrales. Aguilera et al. [11] ont construit des courbes de calibration en tenant compte de cet aspect spatial.

Cette technique d'analyse a l'avantage de pouvoir donner rapidement la proportion relative d'un élément dans un échantillon, mais la construction des courbes de calibration est une opération fastidieuse. De plus, la détermination de concentrations relatives par cette méthode nécessite de faire des hypothèses concernant l'état d'équilibre thermodynamique local (LTE) du plasma qui, comme nous allons le constater par la suite, n'est pas vérifié. En outre, cette détermination de concentration n'est possible que pour un seul élément chimique dans une matrice donnée. Pour faire une détermination de concentrations relatives de plusieurs éléments chimiques simultanément, il faut fixer les concentrations de tous les éléments chimiques sauf un, puis recommencer en faisant varier la concentration d'un autre élément... ce qui implique un nombre très important de manipulations.

Ainsi, une autre méthode de détermination quantitative de concentrations d'éléments chimiques consiste à corrélérer l'évolution temporelle de l'intensité des raies spectrales avec les résultats d'un modèle collisionnel-radiatif (CR). Les concentrations relatives des espèces chimiques, ainsi que l'énergie déposée par le laser étant les paramètres du code. Cette méthode présente l'avantage de ne faire aucune hypothèse sur l'équilibre thermodynamique, mais demande un grand travail de préparation : il faut recenser tous les niveaux d'énergie de toutes les espèces susceptibles d'exister dans le plasma (compte tenu de l'énergie disponible dans le milieu), puis il faut connaître les sections efficaces de tous les processus microscopiques susceptibles d'exister (une énumération des principaux processus microscopiques sera effectuée dans la deuxième partie de ce chapitre), enfin les calculs

doivent être intégrés dans un code (hydrodynamique ou Monte Carlo) simulant la diffusion des espèces. Ainsi peu de travaux ont été consacrés à cette méthode d'analyse quantitative, et c'est précisément cette tâche que s'est fixée le CORIA.

Parmi les modèles CR développés dont l'objectif est de permettre la réalisation de détermination quantitative de concentrations, nous pouvons citer les travaux de Iriate et al. [12]: leur modèle a permis d'évaluer l'écart entre l'état du plasma et l'équilibre thermodynamique local dans le cas d'un plasma de xénon créé par impulsion laser.

Valeri et al. ont développé des modèles cinétiques pour déterminer la concentration de métaux. Ils ont ainsi comparé les résultats de ces modèles avec l'évolution temporelle de spectres obtenus par ablation laser d'une cible en plomb dans une atmosphère d'air [13] ainsi que dans une atmosphère d'argon [14].

Capitelli et al. ont mis en évidence les conditions expérimentales pour lesquelles le plasma est hors équilibre thermodynamique local (temps courts après l'impulsion laser, analyse du plasma proche de la surface...), et ont souligné l'importance de la prise en compte de l'état hors équilibre du plasma pour faire du diagnostic quantitatif par LIPS [15-18].

Comme nous l'avons signalé plus haut, cette technique de détection peut aussi s'étendre à des échantillons en phase liquide ou gazeuse. Ainsi, plusieurs travaux [19] ont été effectués et recensent divers expériences réalisées dans ce domaine.

D'autres méthodes ont aussi été développées afin d'améliorer le seuil de détection des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Tout d'abord nous pouvons citer les travaux de Cheung et al [20-22] qui ont mis en œuvre une expérience de RE-LIPS (Resonance-enhanced laser induced plasma spectroscopy). Cette expérience consiste à créer un plasma à l'aide d'un premier laser, puis d'envoyer une deuxième impulsion laser dans le plasma créé (généralement un laser accordable à colorant) afin de ré-augmenter la température du plasma, ce qui leur a permis de détecter du plomb en très faible concentration (<20 ppb) dans des solutions aqueuses. Dans le but de diminuer le seuil de détection, bon nombre de travaux s'orientent à l'heure actuelle vers cette technique de double impulsion laser [23] (appelée Dual-pulse LIBS). Plusieurs études évaluent l'augmentation de température ainsi produite (plusieurs milliers de Kelvin), ce qui permet l'augmentation de signal. Ces études concernent le retard entre les deux impulsions laser, leurs longueurs d'onde, le but étant d'atteindre des limites de détection très basses.

Du fait de la simplicité de la mise en œuvre du dispositif expérimental (une étude détaillée de celui-ci sera faite au chapitre 4), il est possible d'étudier le plasma créé en le soumettant à un champ magnétique supplémentaire constant [24], ou variable [25]. Dans les deux cas, les auteurs ont constaté une augmentation des signaux optiques, une augmentation de la durée de vie du plasma, ceci permettant de diminuer la limite de détection. En revanche, l'addition de ces dispositifs rend la méthode coûteuse et lourde et à mettre en place.

D'autres expériences montrent qu'il est intéressant de coupler la LIPS à la spectroscopie de masse sur les particules ablatées, ou d'utiliser ces particules pour générer des faisceaux d'ions.

Une autre application très importante de la LIPS est le dépôt sous vide. Le principe de cette technique consiste à placer un substrat au dessus de la surface ablatée, les particules diffusent vers le substrat, et s'y condensent. Il est possible de cette manière de faire des couches minces [26], avec toutes les applications que l'on connaît dans le domaine de l'optique : couches anti-reflets, filtres interférentiels... l'électronique pour la fabrication de composants, pour la formation de nano structures comme par exemple les nano tubes de

carbone, souvent utilisés comme absorbants saturables dans le développement des lasers à impulsions ultra brèves (femtoseconde).

La LIPS connaît d'autres domaines d'application. En médecine, l'ablation de tissus de cellules s'effectue avec des lasers à impulsions courtes. L'ablation laser peut aussi être utilisée pour la restauration d'œuvre d'art, en enlevant ainsi de très petites quantités de matières, typiquement quelques microgrammes par impulsion laser.

Nous avons volontairement orienté notre recherche bibliographique sur la LIPS appliquée à la détection. Il a été montré au cours de ces quelques pages que seule une compréhension globale du phénomène physique peut permettre de faire de la LIPS une technique d'analyse quantitative et précise. Nous allons dans la partie suivante faire une description générale des processus collisionnels et radiatifs impliqués dans la cinétique chimique d'un plasma atomique, puis nous étudierons de façon chronologique les processus impliqués lors de la production d'un plasma créé par impulsion laser ainsi que leur temps caractéristique.

1.2 Phénomènes collisionnels et radiatifs dans un plasma atomique

1.2.a Collisions élastiques

Si lors d'une collision entre deux particules l'énergie cinétique totale est conservée, la collision est dite élastique. Ces collisions ne nécessitent pas de seuil d'énergie, elles représentent donc le processus collisionnel le plus fréquent. Considérons une collision entre deux particules A et B :

$$A\left(\frac{1}{2}m_A v_A^2\right) + B\left(\frac{1}{2}m_B v_B^2\right) \rightarrow A\left(\frac{1}{2}m_A v_A'^2\right) + B\left(\frac{1}{2}m_B v_B'^2\right)$$

où A et B peuvent représenter un ion, un atome, ou un électron. Le coefficient de transfert d'énergie cinétique moyen s'exprime par la relation suivante :

$$\overline{K}_{\text{cin}} = 2 \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \quad \text{eq. 1.1}$$

Cette expression met en évidence le fait que le transfert d'énergie cinétique entre les particules lourdes (atomes, ions, molécules...) et les électrons est peu efficace. Lorsque les collisions élastiques sont suffisamment nombreuses, l'équilibre de translation s'établit au bout de quelques collisions pour un type de particules donné. Du fait de la faible efficacité d'échange d'énergie cinétique entre les lourds et les électrons, chaque type de particule sera en équilibre de translation à une température donnée : T_l pour les lourds et T_e pour les électrons, avec $T_e > T_l$.

D'une façon générale, le nombre de particules par unité de volume dn_A , de masse m_A , de température de translation (aussi appelée température cinétique) $T_{\text{cin}} = T_A$, dont le module de la vitesse est compris entre v_A et $v_A + dv_A$ vérifie la loi de Maxwell-Boltzmann :

$$dn_A = n_A f(v_A) dv_A = n_A \left(\frac{m_A}{2\pi k T_A} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_A v_A^2}{2k T_A} \right) 4\pi v_A^2 dv_A \quad \text{eq. 1.2}$$

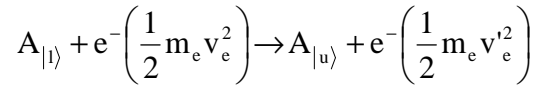
où k est la constante de Boltzmann, et A indique l'espèce considérée (électrons, neutres ou ions).

1.2.b Collisions inélastiques

Au cours d'une collision entre deux particules, si l'énergie cinétique n'est pas conservée, l'état d'énergie interne d'un atome (ou d'une molécule) change. Ces collisions nécessitent par conséquent des seuils d'énergie et sont moins fréquentes que les collisions élastiques.

- **Excitation et désexcitation par collision électronique :**

On considère qu'au cours d'une collision entre un électron et un atome (ou un ion) initialement dans l'état $|l\rangle$, celui-ci accède à l'état $|u\rangle$ d'énergie supérieure :



où $E_u - E_l = \frac{1}{2} m_e (v_e^2 - v_e'^2)$ est le seuil de la réaction considérée.

Si l'on suppose que les processus directs sont compensés par les processus inverses, les collisions conduisent à un équilibre d'excitation entre les états $|l\rangle$ et $|u\rangle$, et par application du principe de micro-réversibilité, on démontre que les densités des atomes sur ces deux états vérifient la relation de Boltzmann :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{E_u - E_l}{k T_{ul}} \right) \quad \text{eq. 1.3}$$

où T_{ul} est la température d'excitation de la transition, qui est égale à la température cinétique des partenaires de collision (égale à celle des électrons T_e), g_u et g_l sont les poids statistiques des états considérés. Si cette loi est vérifiée pour l'ensemble des niveaux d'énergie de l'atome (ou de l'ion) considéré, la relation entre la densité d'un niveau d'énergie $|i\rangle$ et la densité totale n des atomes (ou des ions) s'écrit :

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{Z(T_e)} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_e} \right) \quad \text{eq. 1.4}$$

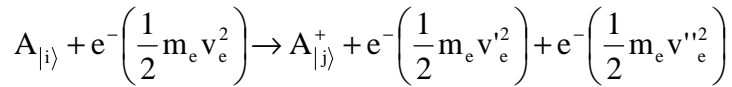
où $Z(T_e) = \sum_j^{\text{ionisation}} g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k T_e} \right)$ est la fonction de partition.

Souvent, la répartition des niveaux d'énergie d'une espèce atomique ou ionique s'écarte de la distribution de Boltzmann pour les états proches du fondamental, notamment en

raison des états métastables dont la durée de vie est beaucoup plus longue que celle des autres états.

• **Ionisation et recombinaison par collision électronique :**

Lors d'une collision inélastique, si l'électron incident possède une énergie cinétique supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, celui-ci va être « arraché » du cortège électronique :



où l'état $|i\rangle$ peut être l'état fondamental ou un état excité. Le processus inverse est la recombinaison à trois corps.

Lorsque les vitesses des électrons sont distribuées selon la loi de Maxwell-Boltzmann à la température T_e , les densités n_i des atomes sur l'état $|i\rangle$, les densités n_j^+ des ions sur l'état $|j\rangle$ et les densités des électrons n_e sont reliées par la loi de Saha :

$$\frac{n_j^+ n_e}{n_i} = 2 \frac{g_j^+}{g_i} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{k T_e}\right) \exp\left(-\frac{E_j^+ - E_i}{k T_e}\right) \quad \text{eq. 1.5}$$

Dans cette relation, h est la constante de Planck, E_i est l'énergie de l'atome dans l'état $|i\rangle$, I est l'énergie d'ionisation de l'atome, et ΔI l'abaissement de cette énergie dû aux interactions entre les particules chargées du plasma et l'atome ionisé. Si tous les états d'énergie de l'atome et de l'ion sont en équilibre à la température T_e , la relation 1.5 se généralise de la façon suivante :

$$\frac{n_j^+ n_e}{n} = 2 \frac{Z_{\text{ion}}(T_e)}{Z(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{k T_e}\right) \quad \text{eq. 1.6}$$

Comme nous allons le voir plus en détail dans la troisième partie de ce chapitre, l'excitation et l'ionisation des atomes (ou des ions) avec des particules lourdes est un processus peu efficace, conduisant à des taux de réaction très faibles en comparaison avec les taux des processus électroniques, c'est pourquoi nous passons sous silence ce type de processus.

Dans ce paragraphe, nous avons abordé les processus collisionnels dans les plasmas qui gouvernent l'état d'excitation (et d'ionisation), et donc la composition du plasma. Nous avons introduit la notion d'équilibre (qui fera l'objet de discussions ultérieures) ainsi que les lois qui définissent cette notion. Nous allons à présent étudier les principaux phénomènes radiatifs.

1.2.c Processus radiatifs

De manière générale, une particule chargée accélérée rayonne. Dans le cas d'un rayonnement dipolaire, on peut montrer que la puissance rayonnée par un volume contenant des particules chargées est reliée au moment dipolaire induit par leur mouvement selon la relation :

$$P = \frac{\mu_0}{6\pi c} \left[\frac{d^2}{dt^2} \bar{p}(t-r/c) \right]^2 \quad \text{eq. 1.7}$$

où $\bar{p} = \sum_i q_i \bar{\delta}_i$ est la somme des moments dipolaires induits lors du déplacement δ_i des charges, μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, c la vitesse de la lumière, et r la distance entre les charges et le point d'observation. Ainsi, lorsque l'accélération d'un électron libre, ou lié à un atome varie, celui-ci émet du rayonnement. On distingue :

- **les transitions liés-liés :**

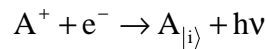
Elles correspondent au passage d'un électron d'une orbitale de l'atome à une autre. Deux cas de figure sont à considérer :

l'émission spontanée : $A_{|u\rangle} \rightarrow A_{|l\rangle} + h\nu_{ul}$; le processus inverse étant l'absorption

l'émission stimulée : $A_{|u\rangle} + h\nu_{ul} \rightarrow A_{|l\rangle} + 2h\nu_{ul}$

- **les transitions libres-liés (ou recombinaison radiative) :**

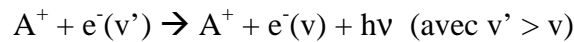
Ce rayonnement résulte de la capture d'un électron libre par un ion, l'atome ainsi formé pouvant être sur son état fondamental ou sur un état excité.



Le processus inverse est la photo-ionisation.

- **les transitions libres-libres :**

Lorsque les électrons subissent des collisions avec les ions (où les neutres), ceux-ci émettent un photon du fait de leur décélération. Ce phénomène est appelé Bremsstrahlung (rayonnement de freinage).



Le processus inverse correspond à l'accélération d'un électron dans le champ d'un ion (où d'un neutre), il est appelé : Bremsstrahlung inverse.

A l'équilibre chaque photon émis est absorbé, et la densité spectrique d'énergie radiative du milieu à la température T est celle du corps noir :

$$U_\nu^0 = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (\text{J m}^{-3} \text{ Hz}^{-1}) \quad \text{eq. 1.8}$$

Dans ce paragraphe, nous avons énoncé les principaux phénomènes collisionnels et radiatifs qui ont lieu dans les plasmas. Dans le paragraphe qui vient, nous allons étudier les phénomènes résultant de l'interaction d'une impulsion laser avec une cible en aluminium.

1.3 Plasma d'aluminium créé par impulsion laser : description quantitative des processus microscopiques mis en jeu, temps caractéristiques

Pour simplifier la compréhension du phénomène physique, nous allons diviser la production du plasma en quatre étapes indépendantes, même si en pratique il existe un certain chevauchement entre elles. De plus, les applications numériques qui seront données correspondent à nos propres conditions expérimentales : interaction d'une impulsion laser de durée égale à : $t_p = 4$ ns à $\lambda = 532$ nm, avec une cible en aluminium.

1.3.a Interaction du rayonnement laser avec la surface métallique

Tout d'abord, nous devons évaluer deux dimensions caractéristiques : l'épaisseur optique d'une part, qui est la profondeur de pénétration du champ du rayonnement laser dans le matériau, puis l'épaisseur thermique qui est la profondeur dans le matériau sur laquelle les effets thermiques sont notables, compte tenu de la durée de l'impulsion laser.

La détermination de l'épaisseur optique se fait en étudiant la dynamique des électrons quasi libres du métal soumis au rayonnement laser. Nous allons pour cela assimiler le métal à un ensemble de N ions fixes (par unité de volume) et $n_e=N$ électrons libres de masse m_e ($m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg), de charge $-e$ ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ Coulombs), immergés dans le vide de permittivité ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ m³ kg⁻¹ s⁴ A²). Le gaz électronique est soumis aux forces suivantes :

- force de Coulomb : $\vec{F}_c = -e\vec{E}$, où \vec{E} est le champ électrique complexe de l'onde incidente (rayonnement laser), qui peut s'écrire : $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$

- force de frottement : $\vec{F}_t = -\frac{m_e}{\tau} \frac{d\vec{x}}{dt}$ où τ est le temps de relaxation des électrons dans

le matériau. Ce temps est défini de la manière suivante : sous l'effet d'un champ électrique, il se crée des charges (ions et électrons). Lorsque le champ redevient nul, les forces de rappel d'origine électrique entre les charges de signes opposés sont responsables du retour à la neutralité électrique qui s'effectue sur un temps caractéristique égal à τ . On comprend alors que plus le milieu est conducteur, plus le retour à la neutralité s'effectue rapidement.

L'équation fondamentale de la dynamique appliquée à un électron s'écrit alors :

$$\frac{d^2 \underline{x}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\underline{x}}{dt} = -\frac{e}{m_e} \underline{E}$$

dont la solution est de la forme :

$$\underline{x} = \frac{-e\tau}{im_e \omega [1 + i\omega\tau]} \underline{E}_0 \exp(i\omega t).$$

On en déduit immédiatement la polarisation définie par :

$$\underline{P} = -n_e e \underline{x} = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0 \tau}{i\omega[1+i\omega\tau]} \underline{E}_0 \exp(i\omega\tau)$$

Dans cette expression, ω_p désigne la fréquence plasma :

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}$$

et qui dans notre cas est égale à : $\omega_p = 1.4 \times 10^{16} \text{ rad s}^{-1}$. La polarisation électronique du milieu peut alors se mettre sous la forme :

$$\vec{P} = (\underline{\epsilon}_r - 1)\epsilon_0 \vec{E}$$

où $\underline{\epsilon}_r$ est la permittivité diélectrique relative (complexe) donnée par :

$$\underline{\epsilon}_r = 1 - \frac{i\omega_p^2 \tau}{\omega[1+i\omega\tau]}$$

La fréquence angulaire de l'onde laser à laquelle sont soumis les électrons appartient au domaine optique ($\omega = 3.5 \times 10^{15} \text{ rad s}^{-1}$). Comme la constante de temps est égale à $\tau = 10^{-14} \text{ s}$ pour les métaux, on a alors $\omega\tau \gg 1$. Ceci simplifie l'expression de la permittivité relative :

$$\underline{\epsilon}_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Dans nos conditions expérimentales, $\omega_p > \omega$. Ainsi, l'indice optique complexe du métal (défini par : $\underline{n}^2 = \underline{\epsilon}_r$) possède une partie réelle très faible, et une partie imaginaire égale à :

$$n'' = \frac{\omega_p}{\omega} = 4$$

Le champ du laser dans le métal peut donc se mettre sous la forme :

$$\underline{E}(z, t) = \underline{E}_0 \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda_{\text{laser}}} n'' z\right) \exp(i\omega t)$$

ce qui conduit à une intensité égale à :

$$I = \underline{E}\underline{E}^* = E_0^2 (1-R) \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda_{\text{laser}}} n'' z\right)$$

où R est la réflectivité spectrique de l'aluminium (~ 0.9) à λ_{laser} .

En conclusion, l'énergie de l'onde optique générée par le laser se propage dans la cible d'aluminium, sur une épaisseur de peau δ définie par :

$$\delta = \frac{\lambda_{\text{laser}}}{4\pi} \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)$$

Dans nos conditions, $\delta \approx 10$ nm. Nous pouvons donc assimiler le profil d'intensité lumineuse dans la cible à une atténuation exponentielle (loi de Beer-Lambert) :

$$I(z, t) = (1 - R)I_0(t) \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \quad \text{eq. 1.9}$$

$I(z)$ est la densité de flux d'énergie (W/m^2) à la profondeur z de la surface, $I_0(t)$ est le profil temporel de la densité de flux d'énergie du rayonnement laser incident. Dans nos conditions, le laser génère des impulsions de 65 mJ pendant 4 ns, sur une surface de 0,25 mm², ce qui donne : $I_0 = 6,5 \times 10^{13}$ W/m². Cette valeur étant fortement atténuée (d'un facteur 10) par le coefficient de réflexion de l'aluminium.

Afin de déterminer l'origine du phénomène d'ablation, il est important de comparer cette épaisseur optique avec l'épaisseur thermique, c'est à dire l'épaisseur sur laquelle les effets thermiques sont notables sur l'échelle de temps de l'expérience.

Nous allons considérer que les effets provoquant l'éjection de la matière sont d'origine thermique. L'absorption de l'énergie du rayonnement laser par la cible provoque une augmentation de la température de surface de celle ci. La température du matériau vérifie alors l'équation de bilan thermique [27] :

$$\rho(T)C_p(T) \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} - \kappa(T) \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial x^2} = \frac{I(z, t)}{\delta} \quad \text{eq. 1.10}$$

Dans cette équation, $\rho(T)$ est la masse volumique de l'aluminium, $C_p(T)$ est sa capacité thermique massique, et $\kappa(T)$ sa conductivité thermique. δ est l'épaisseur de peau définie plus haut.

Une solution de cette équation, dans le cas où $I_0(t) = I_0 = \text{constante}$ pour $t > 0$, et $I(t) = 0$ pour $t < 0$, est donnée par Carslaw [28] :

$$\begin{aligned} T(z, t) = & \frac{2I_0\alpha\delta}{\kappa} (at)^{1/2} \text{ierfc} \left[\frac{z}{2(at)^{1/2}} \right] - \left(\frac{I_0\alpha\delta^2 \exp(-z/\delta)}{\kappa} \right) \\ & + \left(\frac{I_0\alpha\delta^2}{2\kappa} \right) \exp\left(\frac{at}{\delta^2} - \frac{z}{\delta}\right) \text{erfc} \left[\frac{(at)^{1/2}}{\delta} - \left(\frac{z}{2(at)^{1/2}} \right) \right] \\ & + \left(\frac{I_0\alpha\delta^2}{2\kappa} \right) \exp\left(\frac{at}{\delta^2} - \frac{z}{\delta}\right) \text{erfc} \left[\frac{(at)^{1/2}}{\delta} + \left(\frac{z}{2(at)^{1/2}} \right) \right] \end{aligned} \quad \text{eq. 1.11}$$

Dans cette expression, a représente la diffusivité thermique, définie par :

$$a = \frac{\kappa}{\rho C_p}$$

qui s'exprime en m^2s^{-1} , $erfc$ est le complémentaire de la fonction erreur, $ierfc$ est son intégrale.

Dans nos conditions, l'impulsion laser ne fournit pas une densité de flux d'énergie constante, mais l'évolution temporelle $I_0(t)$ est une gaussienne de largeur totale 4 ns. Ainsi, la solution de l'évolution spatio-temporelle de la température s'écrit :

$$T(x, t) = \int_x^\infty \int_0^t \frac{I(\tau)}{I_0} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T'(x', t - \tau)}{\partial x'} dx' d\tau \quad \text{eq. 1.12}$$

Dans cette équation, l'expression de la fonction $T'(x, t)$ est donnée par l'équation 1.11.

La longueur caractéristique de diffusion de la chaleur se déduit de l'équation 1.11 et s'exprime par :

$$\ell_{th} = 2(at_p)^{1/2}$$

Pour évaluer cette longueur, nous prenons pour C_p , ρ et κ les valeurs que l'on trouve dans la littérature à 300 K : $C_p = 900 \text{ J/kg/K}$, $\rho = 2700 \text{ kg/m}^3$, et $\kappa = 237 \text{ W/m/K}$, sachant que ces valeurs ne varient que de 20 % environ lorsque la température est de 3000 K. On trouve alors une longueur de diffusion de la chaleur de l'ordre de $\ell_{th} = 1 \text{ }\mu\text{m}$. Cette longueur est 100 fois supérieure à l'épaisseur optique δ trouvée auparavant. Nous pouvons donc conclure sur le fait que les phénomènes thermiques sont responsables de l'ablation des particules d'aluminium en régime nano-seconde. Ainsi, la phase de création du plasma peut être divisée en étapes successives commençant par le chauffage de la cible solide jusqu'à l'évaporation [29]. Le temps nécessaire pour augmenter la température de la surface jusqu'à la température de vaporisation est donné par [30] :

$$t_v = \frac{\pi\kappa\rho C_p (T_v - T_0)^2}{4I_0^2(1-R)^2}$$

où T_v est la température de vaporisation de l'aluminium égale à 2792 K et T_0 est la température initiale. Dans nos conditions expérimentales, $t_v \approx 0.1 \text{ ns}$. Nous observons que cette température est atteinte au tout début de l'impulsion laser. L'énergie du laser restante va donc être absorbée par la vapeur d'aluminium, ce qui a pour conséquence de diminuer le couplage entre le rayonnement laser et la cible. La vapeur d'aluminium chauffée par le laser (par des processus que nous détaillerons plus tard) va diffuser dans le gaz environnant, améliorant le couplage entre le laser et la cible et produisant une augmentation de la masse ablatée, qui va de nouveau absorber le rayonnement laser. Ce cycle se répète jusqu'à la fin de l'impulsion laser [31].

Dans ce paragraphe nous avons étudié les phénomènes d'interaction entre le rayonnement laser et la surface métallique, cela nous a permis de mettre en évidence le fait que les effets thermiques sont responsables de l'ablation. Dans le paragraphe suivant (1.3.b), nous allons étudier les processus microscopiques qui ont lieu lors de l'interaction du laser avec le plasma, puis nous étudierons dans le paragraphe (1.3.c) les processus collisionnels et radiatifs lors de la phase de relaxation du plasma dans le gaz ambiant.

1.3.b Interaction du rayonnement laser avec le plasma

Considérons à présent l'instant de l'expérience d'ablation laser pour lequel la vapeur d'aluminium interagit avec le rayonnement laser. Grey [32] a décrit le phénomène physique produit lors de l'ionisation d'un gaz par une impulsion laser (en régime nano-seconde) en le divisant en étapes successives et indépendantes. Ces étapes sont les suivantes :

1) Initiation : cette étape correspond aux premiers instants qui suivent l'impulsion laser et se traduit par la création des premiers électrons libres. Le processus microscopique impliqué pendant cette période est *l'ionisation multiphotonique*. Le temps caractéristique de ce phénomène est directement relié au temps de réponse du cortège électronique soumis à l'impulsion laser, qui est de l'ordre de quelques femto-secondes.

2) Croissance : pendant cette phase, il y a l'amplification du nombre d'électrons libres jusqu'à un certain degré d'ionisation, couramment fixé à 10^{-3} , produisant le claquage de la vapeur. Pendant cette phase, le plasma devient de plus en plus dense, ce qui a pour conséquence d'augmenter les phénomènes d'absorption et de diffusion du rayonnement laser par la vapeur. Le processus impliqué pendant cette phase est principalement le *Bremsstrahlung inverse* dans le champ des neutres. Cette étape ne dépasse pas la nanoseconde.

3) Développement : le plasma est à présent constitué d'électrons libres en nombre suffisant pour absorber de manière significative le rayonnement laser, notamment par Bremsstrahlung inverse dans le champ des ions, dont l'efficacité est supérieure à celle de l'étape 2. Les *collisions électroniques* augmentent le degré d'ionisation et la température du plasma. Cette augmentation rapide de la pression entraîne l'expansion du plasma avec la génération et la propagation d'une onde de choc. Les processus mis en jeu dans cette étape agissent durant la totalité de l'impulsion laser (quelques nanosecondes).

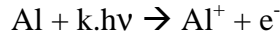
4) Extinction : L'impulsion laser est à présent terminée, les collisions électroniques entretiennent le plasma pendant quelques microsecondes, voire quelques dizaines de microsecondes. Les processus microscopiques qui dominent cette phase sont les *recombinaisons à trois corps* et la *recombinaison radiative*. Le réservoir d'énergie du plasma diminue jusqu'à la relaxation complète du plasma et l'équilibre avec le gaz environnant.

5) Diffusion des particules ablatées dans le gaz environnant ; cette étape a lieu en même temps que la quatrième.

Nous allons à présent détailler les processus microscopiques impliqués dans ces quatre étapes et donner pour chacun les taux de réaction qui leur sont associés ; ceci nous permettra d'évaluer les temps caractéristiques de ces processus.

- **1^{ère} étape : Initiation**

Lors de l'interaction du laser avec la vapeur d'aluminium ablaté, les premiers électrons libres sont créés par ionisation multi-photonique. C'est un phénomène non linéaire au cours duquel les atomes, initialement sur leur état fondamental, absorbent autant de photons que nécessaire pour arracher l'électron périphérique de l'atome d'aluminium :



où $h\nu$ est l'énergie d'un photon issu du rayonnement laser, et $kh\nu > I$, où I est l'énergie d'ionisation de l'atome.

Ce phénomène a notamment été étudié par Grey et Shen [32,33]. Nous allons ici rappeler uniquement les principales étapes de leur raisonnement.

Les états d'énergie de l'atome étant quantifiés, l'absorption d'un photon n'aura donc lieu que si l'énergie du photon est égale à la différence d'énergie entre les deux états de l'atome (voir figure 1.1).

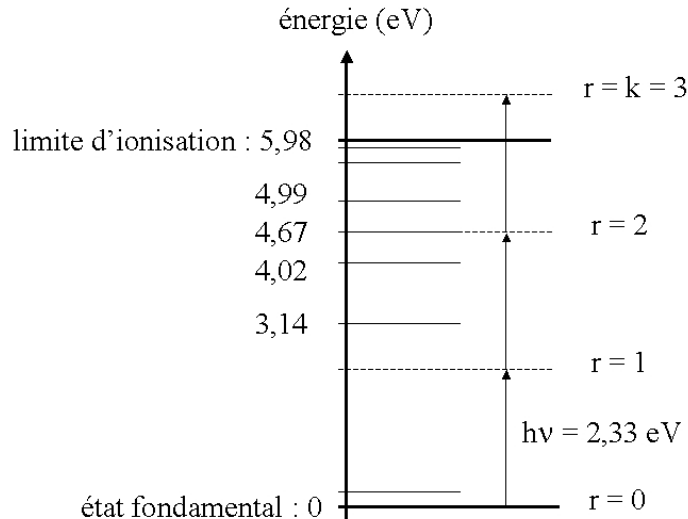


figure 1.1 : Etats d'énergie de l'atome d'aluminium, et énergie d'un photon de l'impulsion laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$)

On constate que l'absorption d'un photon ne pourra pas avoir lieu, car l'énergie des photons de l'impulsion laser est trop faible pour atteindre le premier état excité de l'aluminium qui se trouve à 3,14 eV. Aussi, dans le cas où l'échantillon est en phase gazeuse, la probabilité de trouver un électron libre créé naturellement (par des rayonnements ionisants) est négligeable. Dans le cas de la LIPS dans des gaz, les premiers électrons libres sont créés par ce processus multi-photonique. En revanche, nous ne pouvons faire cette affirmation dans le cas de la LIPS sur des solides, car il est probable que certains électrons libres soient éjectés de la cible, surtout dans le cas de l'ablation sur des métaux, où les électrons sont quasi-libres dans la phase solide. Mais pour la compréhension du phénomène, nous maintiendrons l'hypothèse selon laquelle toutes les étapes que nous avons énumérées sont découplées.

Ainsi, pour parvenir à ioniser une vapeur d'aluminium, chaque atome doit absorber trois photons à 532 nm. Nous faisons l'hypothèse que l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ de l'état fondamental de l'atome sur un état virtuel est possible. La durée de vie de cet état virtuel (noté $r = 1$ sur la figure 1.1) étant inférieure à : $\Delta t \sim 1/\nu$, conformément au principe d'incertitude d'Heisenberg. A partir de cet état virtuel ($r = 1$), un deuxième photon peut être absorbé, amenant ainsi l'atome sur un deuxième état virtuel ($r = 2$), dont la durée de vie est inférieure à $1/(2\nu)$, le phénomène se répétant jusqu'à la limite d'ionisation de l'atome.

En faisant le bilan de l'évolution temporelle de l'état $r = k$, correspondant au premier état virtuel au-dessus de la limite d'ionisation de l'atome, la probabilité d'ionisation par unité de temps et par atome s'écrit :

$$W = B \left(\frac{1}{(k-1)! v^{k-1}} - \frac{\exp(-vt)}{v^{k-1} (k-2)!} \dots \frac{\exp[-(k-1)vt]}{v^{k-1} (k-1)!} \right)$$

Dans cette expression, ν est la fréquence du rayonnement laser, k est le numéro de l'état virtuel situé immédiatement au-dessus de la limite d'ionisation de l'atome, et B est défini par :

$$B = B_0 B_1 \dots B_{k-1}$$

où $B_r = F\sigma_r$ correspond au nombre de transitions par unité de temps de l'état r à l'état $r+1$. F est la densité de flux de photons ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), supposée constante pendant la durée de l'impulsion laser, et σ_r est la section efficace de photo-absorption de l'état r à l'état $r+1$. Cette expression peut être simplifiée en faisant l'hypothèse que toutes les sections efficaces de photo-absorption sont égales quel que soit r :

$$\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_{k-1} = \sigma$$

Dans ces conditions, le taux d'ionisation par atome et par unité de temps par absorption de k photons s'écrit :

$$W = \frac{\sigma^k F^k}{v^{k-1} (k-1)!} \quad (\text{s}^{-1})$$

Cette relation va nous permettre de faire une estimation du seuil de claquage de la vapeur. On considère que le flux de photons produit par le laser est absorbé par un volume V de vapeur contenant N_0 atomes sur leur état fondamental. Ainsi, le nombre d'ions N_i (ou d'électrons N_e) produit pendant l'impulsion laser dont la durée est τ vérifie :

$$N_i = \frac{N_0 \tau F^k \sigma^k}{v^{k-1} (k-1)!}$$

La densité de flux de photons F nécessaire pour libérer un électron s'obtient immédiatement par la relation précédente. Comme nous l'avons dit précédemment, le claquage de la vapeur a lieu lorsque le degré d'ionisation vaut :

$$\delta = \frac{N_e}{N_e + N_0} \cong 10^{-3}$$

Ce critère nous permet donc de donner l'expression du seuil de densité de flux de photons nécessaire pour provoquer le claquage de la vapeur sous la forme :

$$F_{\text{th}} = \frac{v}{\sigma} \left(\frac{\delta (k-1)!}{v \tau} \right)^{1/k} \quad (\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}) \quad \text{eq. 1.13}$$

Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de la valeur du seuil de densité de flux de photons incidents nécessaires à l'ionisation de la vapeur, prenons les valeurs correspondant à nos

conditions expérimentales : $\nu = 5,64 \times 10^{14}$ Hz, $\delta = 10^{-3}$, $\tau = 4 \times 10^{-9}$ s, $k = 3$, la section efficace de photo-absorption sera prise égale à : $\sigma = 1 \times 10^{-20}$ m². Ces valeurs conduisent à $F_{th} \geq 5,42 \times 10^{31}$ photons/m²/s, ce qui correspond à une densité de flux d'énergie égal à : $F_{th} = 2 \times 10^{13}$ W/m². Rappelons que la valeur de la densité de flux d'énergie apportée par le laser est : $I_0 = 6,5 \times 10^{13}$ W/m², permettant ainsi le claquage de la vapeur d'aluminium.

A partir de l'expression de W , il est possible de déterminer l'évolution temporelle de la population de l'atome dans l'état $r = k$, résultant de l'absorption de k photons ($k = 3$ dans nos conditions). D'après Shen [33], le bilan effectué sur la population de cet état $|k\rangle$ est :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_{relax}} \right) (\rho_{kk} - \rho_{kk}^0) = W(\rho_{00} - \rho_{kk})$$

Dans cette expression, nous faisons intervenir l'opérateur densité ρ défini par : $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$, ψ est la fonction d'onde de l'atome en interaction avec le rayonnement laser. Ainsi, l'élément de matrice $\rho_{kk} \equiv \langle k | \rho | k \rangle$ représente la population du système dans l'état $|k\rangle$.

Dans l'expression précédente, $\rho_{kk}^0 = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$ représente la population relative de l'état $|k\rangle$ lorsque le système est en équilibre thermodynamique à la température T , Z étant la fonction de partition de l'atome d'aluminium à la température T . ρ_{00} représente la population de l'état fondamental, H est l'Hamiltonien total du système qui résulte de la somme de l'Hamiltonien de l'atome non perturbé H_0 , de l'Hamiltonien d'interaction avec le rayonnement laser H_{int} , et d'un Hamiltonien H_{relax} décrivant l'interaction de l'atome dans son environnement, responsable de la relaxation des populations des états vers leur valeur à l'équilibre avec un temps caractéristique T_{relax} .

Le bilan de population précédent ignore plusieurs effets physiques qui ont pour conséquence de diminuer le seuil de claquage de la vapeur d'aluminium :

- l'existence des états résonnants, c'est à dire dont l'énergie par rapport au fondamental est un multiple de $h\nu$
- l'élargissement et le déplacement des niveaux d'énergie des atomes, dû à l'influence du champ électromagnétique de l'impulsion laser.

En effet, il se trouve que dans le cas de l'aluminium, le niveau excité se situant à 4,67 eV de l'état fondamental correspond à l'énergie de deux photons de l'impulsion laser à 532 nm, comme l'indique la figure 1.1. Le processus d'ionisation est donc constitué de deux étapes : dans un premier temps l'atome d'aluminium absorbe deux photons et se trouve alors dans un état stationnaire (dont la durée de vie est supérieure à celle des états virtuels), puis à partir de cet état, un troisième photon est absorbé produisant ainsi l'ionisation de l'atome. Dans ces conditions, la population de l'atome dans l'état $|k\rangle$ dépend aussi de la population de l'état intermédiaire $|r = 2\rangle$. Finalement, l'évolution temporelle de la population de l'état $|k\rangle$ obéit au système d'équations :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_{relax,2}} \right) (\rho_{22} - \rho_{22}^0) = W_{g,2}^{(2)} (\rho_{00} - \rho_{22}) - W_{2,k}^{(1)} (\rho_{22} - \rho_{kk})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_{\text{relax},k}} \right) (\rho_{kk} - \rho_{kk}^0) = W_{2,k}^{(1)} (\rho_{22} - \rho_{kk})$$

Dans les expressions précédentes, ρ_{22} désigne la population de l'état $|r=2\rangle$, et $W_{n,m}^{(i)}$ correspond à la probabilité de transition de l'état $|n\rangle$ à l'état $|m\rangle$ par absorption de i photons, $T_{\text{relax},n}$ correspond au temps de relaxation de l'état $|n\rangle$.

Nous avons précisé auparavant, que l'existence d'un état résonnant diminue le seuil de claquage de la vapeur. En outre ce processus en deux étapes augmente la population de l'état $|k\rangle$ et par conséquent la densité électronique. Le processus d'ionisation de l'aluminium par photo-absorption se résume donc par ces deux étapes :

$$|0\rangle + 2h\nu \rightarrow |r=2\rangle$$

$$|r=2\rangle + h\nu \rightarrow \text{Al}^+$$

Dans le cas de l'absorption à deux photons, il est possible de montrer [33] que l'expression de l'intensité du rayonnement laser se propageant dans le milieu peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\omega \gamma I^2,$$

dont la solution est :

$$I(z) = \frac{I_0}{1 + I_0 \omega \gamma z}$$

où $I(z)$ est l'intensité du rayonnement laser qui traverse le milieu suivant l'axe z et I_0 est la valeur de l'intensité à l'entrée du milieu. γ est le coefficient d'absorption à deux photons, qui est proportionnel à la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 du milieu, notée $\chi^{(3)}$:

$$\gamma = \frac{8\pi^2}{c^2 \epsilon} \text{Im}[\chi^{(3)}]$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide, ϵ la permittivité diélectrique du milieu. La susceptibilité non linéaire intervient dans le développement de la polarisation P du milieu en puissances du champ électrique E du rayonnement laser :

$$P(r, t) = \chi^{(1)} E(r, t) + \chi^{(2)} E^2(r, t) + \chi^{(3)} E^3(r, t) + \dots$$

La deuxième étape de l'absorption conduit à l'ionisation à partir de l'état excité $|r=2\rangle$. Zel'dovich et Raiser [34] ont établi une expression de la section efficace d'ionisation par un photon à partir d'un état excité de l'atome :

$$\sigma_{\text{PI}} = 2.9 \times 10^{-17} \frac{(I_{\text{Al}} - \epsilon^*)^{5/2}}{(h\nu)^3} \quad (\text{cm}^2)$$

Dans cette expression, I_{Al} correspond à l'énergie d'ionisation de l'aluminium exprimée en eV ($I_{Al} = 5,98$ eV), $h\nu$ et ε_n^* sont respectivement l'énergie des photons de l'impulsion laser et l'énergie de l'atome sur l'état excité considéré (exprimée en eV). Dans le cas de la photo-ionisation à partir de l'état $|r=2\rangle$, la section efficace vaut $\sigma_{PI} = 4,5 \times 10^{-18}$ cm². Le coefficient de photo-absorption se déduit de l'expression précédente en faisant la somme sur tous les états excités satisfaisant. Il est égal à :

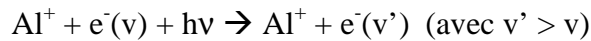
$$\alpha_{PI} = \sum_n 2.9 \times 10^{-17} \frac{(I_{Al} - \varepsilon_n^*)^{5/2}}{(h\nu)^3} n_n \quad (\text{m}^{-1}) \quad \text{eq. 1.14}$$

où n_n est la densité de l'état $|n\rangle$, exprimée en cm⁻³.

- **2^{ème} étape : croissance**

Le processus de création des premiers électrons libres dans la vapeur d'aluminium est dans un premier temps dû à l'ionisation multiphotonique, mais les calculs des sections efficaces de ce phénomène non linéaire étant très faibles, le taux de création d'électrons par ce phénomène l'est aussi. Nous devons donc évaluer l'influence des autres processus microscopiques qui conduisent à l'ionisation du milieu. En effet, les premiers électrons libres vont être accélérés en absorbant les photons du rayonnement laser, et ainsi avoir l'énergie suffisante pour exciter et ioniser d'autres atomes à partir de leur état fondamental par collisions électroniques. Nous allons donc comparer les sections efficaces d'ionisation multiphoton avec les sections efficaces de Bremsstrahlung inverse et d'ionisation par collision électronique.

Le Bremsstrahlung inverse est un processus selon lequel les photons émis par le rayonnement laser sont absorbés par les électrons libres lorsque ceux-ci effectuent une collision avec un atome ou un ion. Les électrons gagnent ainsi l'énergie amenée par les photons sous forme d'énergie cinétique. Ce phénomène est par ailleurs beaucoup plus efficace lorsque l'électron se trouve dans le champ d'un ion que lorsqu'il se trouve dans celui d'un neutre :



Le coefficient d'absorption de ce phénomène est relié à la section efficace d'absorption σ_{IB} par la relation [34] :

$$\alpha_{IB} = \sigma_{IB} n_e = \frac{4}{3} \left(\frac{2\pi}{3kT_e} \right)^{1/2} \frac{Z^2 e^6}{h c m_e^{3/2} v^3} n_i g_{ff} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT_e} \right) \right] n_e \quad \text{eq. 1.15}$$

Dans cette expression, n_e et n_i représentent respectivement la densité des électrons et des ions dans le milieu, k est la constante de Boltzmann, Z est la charge de l'ion, e est la charge de l'électron et g_{ff} le facteur de Gaunt. Comme nous l'avons dit précédemment, les électrons peuvent gagner de l'énergie cinétique en absorbant un photon dans le champ d'un ion, mais lorsque le plasma est en phase de création, le degré d'ionisation est très faible, et la contribution des neutres au Bremsstrahlung inverse peut être importante. Ainsi, Knight [35] a établi une relation qui exprime le coefficient d'absorption par Bremsstrahlung inverse en tenant compte à la fois des neutres et des ions :

$$\alpha_{IB} \approx \left[1.25 \times 10^{-46} \lambda^3 T_e^{-1/2} \left(\frac{n_0}{200} + n_e \right) \right] n_e = \sigma_{IB} n_e \quad \text{eq. 1.16}$$

α_{IB} est exprimé en cm^{-1} , λ en nm, T_e est la température des électrons en eV, n_0 et n_e sont respectivement les densités des neutres et des électrons, exprimées en cm^{-3} . Dans cette équation, on constate que les neutres vont jouer un rôle mineur dès que la densité électronique sera suffisamment importante. Afin de donner un ordre de grandeur de la section efficace de Bremsstrahlung inverse dans le champ des neutres, nous allons considérer que le degré d'ionisation de la vapeur d'aluminium éjectée de la surface est inférieur à 10^{-3} . De plus, lors de la phase de création du plasma, c'est à dire lorsque $t < 4$ ns après le début de l'impulsion laser, la vapeur éjectée est très dense, car les temps caractéristiques de diffusion sont faibles devant ceux de la vaporisation (de l'ordre de 0.1 ns comme nous l'avons vu précédemment). Dreyfus [36] a estimé la vitesse d'éjection des particules entre 10^5 et 10^6 cm/s, et la densité des espèces ablatées en phase vapeur entre 10^{15} et 10^{20} cm^{-3} . Ainsi, en considérant une vitesse d'agitation thermique des électrons de l'ordre de 0.5 eV et une densité de neutres égale à $n_0 = 1 \times 10^{20}$ cm^{-3} , la section efficace de Bremsstrahlung inverse dans le champ des neutres est : $\sigma_{IB,neutres} = 1 \times 10^{-20}$ cm^2 .

Bien que cette section efficace soit faible, notons tout de même que l'énergie fournie par l'impulsion laser par unité de surface est, dans nos conditions, égale à $F = 26$ J/cm², ce qui est équivalent à 7×10^{19} photons/cm². Ainsi, nous pouvons estimer la probabilité qu'un électron d'absorber un photon dans le champ d'un neutre par :

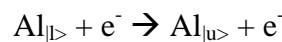
$$p = \sigma_{IB,neutres} \times F = 70 \%$$

Nous pouvons conclure sur le fait que lors de la phase de création, lorsque le degré d'ionisation est faible ($\delta < 10^{-3}$), les premiers électrons sont créés par ionisation multi-photon, puis accélérés par Bremsstrahlung inverse dans le champ des neutres.

A cet instant, le plasma est constitué d'une vapeur très dense, mais encore peu ionisée, car nous avons vu que les phénomènes responsables de l'ionisation d'une vapeur impliquent des transitions à plusieurs photons, dont les sections efficaces sont très faibles. L'accélération des électrons par Bremsstrahlung inverse dans le champ des neutres permet la fabrication d'électrons dont l'énergie d'agitation thermique augmente de l'énergie d'un photon à 532 nm (c'est à dire 2.33 eV) à chaque collision avec un neutre. Ces électrons vont donc au bout de quelques collisions avoir l'énergie suffisante pour exciter voire ioniser les atomes d'aluminium.

Nous devons confirmer ce raisonnement en calculant les temps caractéristiques d'excitation et d'ionisation de la vapeur, et vérifier ainsi qu'ils sont inférieurs à la durée de l'impulsion laser pour vérifier le fait que l'augmentation du degré d'excitation et d'ionisation du plasma se produit lors de l'interaction de la vapeur d'aluminium avec l'impulsion laser.

Ainsi, les quelques électrons chauffés par Bremsstrahlung inverse dans le champ des neutres vont pouvoir dans un premier temps exciter les atomes par collisions inélastiques :



où $|l\rangle$ désigne l'état inférieur de la transition, et $|u\rangle$ l'état supérieur de la transition.

En ce qui concerne la section efficace d'un tel phénomène, de nombreux travaux ont été réalisés [37-41] et donnent les sections efficaces d'excitation pour une transition donnée, c'est

à dire en tenant compte des configurations de l'atome dans son état de départ et d'arrivée. Afin d'évaluer la section efficace d'un tel phénomène, nous allons citer ici la relation donnée par Van Regemorter [42]. Cette section efficace s'applique uniquement aux transitions permises par les règles de sélection (c'est à dire : $\Delta l = \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$ sauf $J=0 \rightarrow J=0$) et s'écrit :

$$\sigma_{EIE}^{(l) \rightarrow (u)}(x) = \frac{8\pi^2}{\sqrt{3}} a_0^2 f_{lu} \left(\frac{Ry}{\Delta E} \right)^2 \frac{G_{ij}(x)}{x} \quad \text{eq. 1.17}$$

Dans cette équation, f_{lu} est la force d'oscillateur de la transition, $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ représente le rayon de la première orbite de Bohr, $Ry = 13.6 \text{ eV}$ est la constante de Rydberg, ΔE est l'énergie de la transition effectuée, $G_{ij}(x)$ est le facteur de Gaunt, avec $x = \varepsilon / \Delta E$. L'évolution de G_{ij} en fonction de x a été étudiée par Fisher [37], et vérifie une loi logarithmique. ε représente l'énergie cinétique de l'électron incident.

Afin de déterminer l'ordre de grandeur de cette section efficace, nous allons considérer que l'électron incident possède une énergie cinétique égale à $\varepsilon = 6 \text{ eV}$, que la différence d'énergie entre les deux niveaux est $\Delta E = 4 \text{ eV}$, et que la force d'oscillateur de cette transition est : $f_{lu} = 0.18$ (ces paramètres correspondent à la transition d'Al(I) à 308.21 nm). Dans ces conditions, d'après [37], on trouve un facteur de Gaunt égal à environ 0.1. On trouve finalement pour la valeur de la section efficace d'excitation par collision électronique : $\sigma_{EIE}^{(l) \rightarrow (u)} = 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Une autre expression de la section efficace d'excitation par collision électronique donnée par Iriarte [12] met directement en évidence l'évolution logarithmique du facteur de Gaunt :

$$\sigma_{EIE}^{(l) \rightarrow (u)}(u) = 4\pi a_0^2 f_{lu} \left(\frac{Ry}{\Delta E} \right)^2 \frac{\ln(2+u)}{u+1} \quad \text{eq. 1.18}$$

avec $u = \frac{\varepsilon - \Delta E}{\Delta E}$, ε représente l'énergie cinétique de l'électron, et ΔE est l'énergie de la transition effectuée. Dans nos conditions, la valeur de cette section efficace conduit aux mêmes ordres de grandeur que celle calculée précédemment (on trouve $\sigma_{EIE}^{(l) \rightarrow (u)} = 4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$).

La valeur de la section efficace montre que la probabilité de réalisation de ce phénomène sera grande si les densités des espèces impliquées (neutres et électrons) sont suffisamment importantes. Afin de pouvoir conclure quant à l'importance de ce phénomène lors de la phase de création du plasma, il est nécessaire d'évaluer le taux d'excitation par impact électronique.

L'expression de ce taux de réaction noté k_{EIE} (cm^3/s) a été proposée par plusieurs auteurs. Tout d'abord, rappelons l'expression du taux de réaction, qui est défini comme la valeur moyenne sur la fonction de distribution en vitesse relative des partenaires de collision du produit de la section efficace de la réaction considérée par la vitesse des partenaires de collision, soit :

$$k = \langle \sigma v \rangle = \int_{\Delta E_{th}}^{\infty} v \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{eq. 1.19}$$

où v est la vitesse des électrons, $\sigma(\varepsilon)$ est la section efficace, ε est l'énergie cinétique des électrons, et $f(\varepsilon)$ est la fonction de distribution de l'énergie cinétique des partenaires de collision, c'est à dire les électrons. L'intégration est effectuée à partir du seuil de réaction ΔE_{th} . On considère que l'énergie des électrons est distribuée selon une fonction de Maxwell-Boltzmann, ainsi la densité d'électrons dn_e (m^{-3}) dont l'énergie cinétique est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ s'obtient à partir de l'équation 1.2 :

$$dn_e = n_e f(\varepsilon) d\varepsilon = n_e \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\varepsilon} (kT_e)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT_e}\right) d\varepsilon \quad \text{eq. 1.20}$$

En insérant 1.18 et 1.20 dans 1.19, Iriarte et al [12] ont proposé l'expression suivante pour le taux de réaction d'excitation par impact électronique :

$$k_{EIE}^{(|l\rangle \rightarrow |u\rangle)} = 8.72 \times 10^{-8} f_{ul} \left(\frac{Ry}{\Delta E}\right)^{3/2} \beta^{1/2} e^{-\beta} [\ln(2) + e^{\beta} E_i(1, 2\beta)] \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.21}$$

Dans cette expression, on a : $\beta = \frac{\Delta E}{kT_e}$, et $E_i(1, x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-xt}}{t} dt$. Les mêmes auteurs ont établi une autre expression du taux de réaction par impact électronique pour les transitions optiquement autorisées [43] :

$$k_{EIE}^{(|l\rangle \rightarrow |u\rangle)} = 6.4 \times 10^{-8} f_{ul} \left(\frac{Ry}{\Delta E}\right)^{3/2} \beta^{1/2} e^{-\beta} \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.22}$$

Les évolutions de ces deux taux (équations 1.21 et 1.22) en fonction de la température électronique sont données sur le graphique suivant :

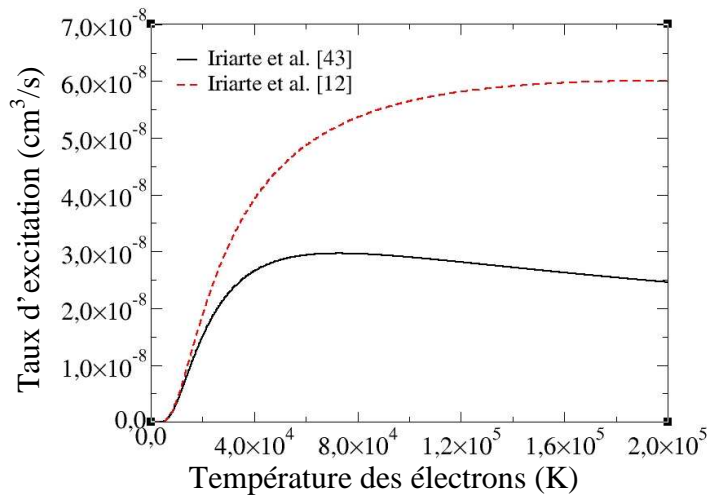


figure 1.2 : Taux d'excitation du niveau d'Al(I) à 3.14 eV par impact électronique en fonction de la température des électrons, d'après Iriarte et al. [12,43]

Sur la figure 1.2, nous avons considéré la transition résonnante entre le niveau fondamental et le premier niveau excité de l'aluminium atomique situé à 3.14 eV ($\lambda_{ul} = 396.15$ nm). La force d'oscillateur de cette transition est : $f_{lu} = 0.12$.

Une autre expression du taux d'excitation par impact électronique à partir du fondamental est proposée par Zel'dovich [34] :

$$k_{\text{EIE}}^{(0) \rightarrow |u\rangle} \approx 6.2 \times 10^{-12} T_e^{1/2} (2 + \beta) \exp(-\beta) \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.23}$$

T_e est la température électronique en Kelvin, $\beta = \Delta E / kT_e$ est la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. En considérant que l'excitation à partir du fondamental est capable de peupler les états d'énergie situés à 3.14 eV, 4.67 eV et 5.85 eV, les évolutions de ces taux d'excitation par impact électronique à partir du fondamental en fonction de la température cinétique des électrons sont donnés sur la figure suivante :

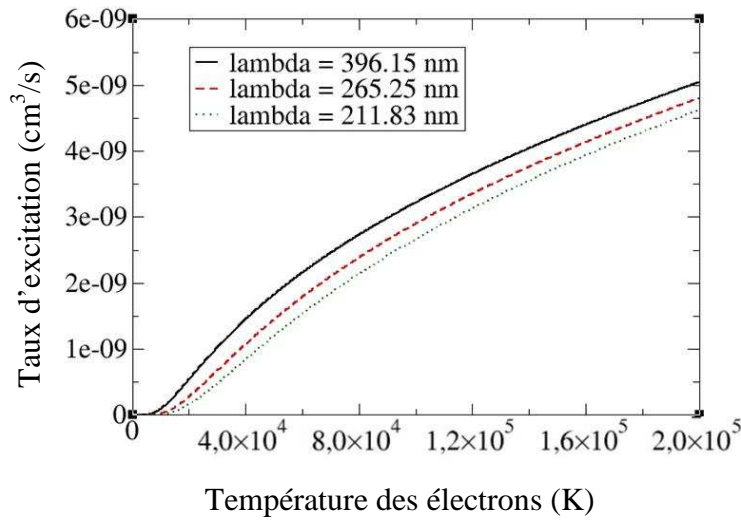


figure 1.3 : Taux d'excitation par impact électronique à partir du fondamental de Al(I) en fonction de la température électronique pour différentes transitions, d'après Zel'dovich [34]

Sur la figure 1.3, les transitions considérées ont les caractéristiques suivantes :

$\lambda = 396.15 \text{ nm}$	$f_{lu} = 0.12$	$E_u = 3.14 \text{ eV}$	$E_l = 0.014 \text{ eV}$
$\lambda = 265.25 \text{ nm}$	$f_{lu} = 0.014$	$E_u = 4.67 \text{ eV}$	$E_l = 0.0 \text{ eV}$
$\lambda = 211.83 \text{ nm}$	$f_{lu} = 0.014$	$E_u = 5.85 \text{ eV}$	$E_l = 0.0 \text{ eV}$

Pour les transitions entre états excités d'un atome, le même auteur donne l'expression pour le taux d'excitation par impact électronique suivante :

$$k_{\text{EIE}}^{(l) \rightarrow |u\rangle} \approx 6.6 \times 10^{-10} f_{ul} T_e^{1/2} \left(\frac{Ry}{kT_e} \right)^2 \left[\frac{\exp(-\beta)}{\beta} - E_i(1, \beta) \right] \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.24}$$

Nous allons tracer l'évolution du taux d'excitation par collisions électroniques à partir des états excités en fonction de la température électronique. Nous considérons les transitions d'Al(I) à 669.6 et 877.3 nm dont les caractéristiques sont les suivantes :

$\lambda = 669.60 \text{ nm}$	$f_{ul} = 0.023$	$E_u = 4.99 \text{ eV}$	$E_l = 3.14 \text{ eV}$
$\lambda = 877.29 \text{ nm}$	$f_{ul} = 0.17$	$E_u = 5.43 \text{ eV}$	$E_l = 4.02 \text{ eV}$

Les évolutions des taux définis par l'équation (1.24) en fonction de la température électronique pour les transitions à 877.29 nm et 669.60 nm sont donnés sur la figure suivante :

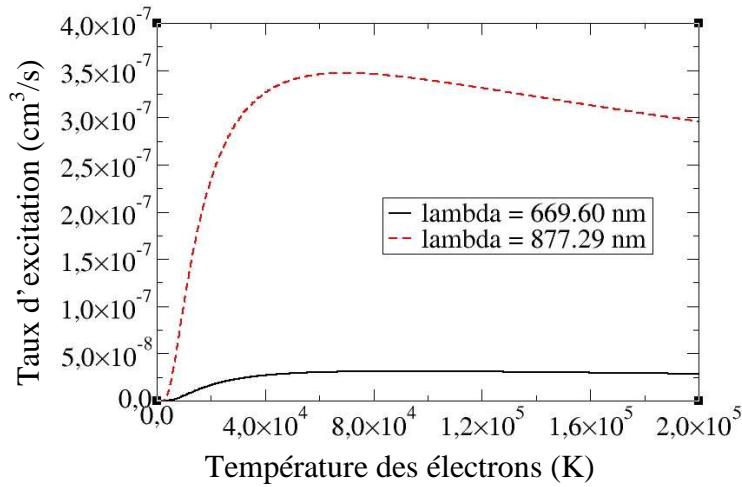


figure 1.4 : Taux d'excitation par impact électronique entre les états excités de Al(I) en fonction de la température des électrons, d'après Zel'dovich [34]

En comparant les figures 1.3 et 1.4, on s'aperçoit que la valeur du taux d'excitation par impact électronique à partir des états fondamentaux déterminée par Zel'dovich est deux ordres de grandeur en dessous des valeurs des taux d'excitation entre les états excités. Deux raisons expliquent cet écart. D'une part, lorsque l'électron est sur un état excité de l'atome, son orbite autour du noyau possède un diamètre plus important, par conséquent la surface apparente de cet atome excité vue par le partenaire de collision (l'électron incident) est plus grande que si l'atome était sur son état fondamental, ce qui implique que la section efficace d'excitation est plus grande, et par conséquent le taux de réaction est plus élevé. D'autre part, l'écart énergétique entre deux niveaux excités est généralement plus faible qu'entre l'état fondamental et l'état résonnant.

Nous voyons que d'après les figures 1.2 et 1.3 il existe des différences notables entre les valeurs des taux calculés avec les données de Iriarte et al. et celles de Zel'dovich. Cependant, dans un souci de cohérence, nous prendrons par la suite les valeurs des taux proposés par Zel'dovich pour évaluer les temps caractéristiques des processus impliqués dans les plasmas produits par laser.

Comparons à présent le temps caractéristique d'excitation par impact électronique τ_{EIE} à la durée de l'impulsion laser. Ce temps peut être évalué par l'expression suivante :

$$\tau_{EIE}^{-1} = k_{EIE} \times n_e$$

Pour une température électronique égale à $T_e = 6$ eV, si l'on utilise l'expression proposée par Zel'dovich (équation 1.23), on trouve un taux de réaction de l'ordre de 10^{-9} cm³/s. En faisant l'hypothèse que la densité des électrons est égale à $n_e = 10^{19}$ cm⁻³, on obtient $\tau_{EIE} = 0.1$ ns, c'est à dire un temps suffisamment court pour augmenter de manière significative le degré d'excitation de la vapeur d'aluminium pendant l'impulsion laser (égale à 4 ns).

Nous avons effectué le calcul de ce temps caractéristique en prenant une différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité $\Delta E = 4.67 \text{ eV}$, ce qui correspond sur la figure 1.1 au passage de l'état $|0\rangle$ à l'état $|r=2\rangle$, état pour lequel, rappelons-le, l'atome est susceptible d'absorber un photon par photo-ionisation dont la section efficace a été évaluée à : $\sigma_{PI} = 4.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Pour cette même densité électronique, calculons à présent la valeur de la section efficace de Bremsstrahlung inverse dans le champ des neutres et dans le champ des ions. On trouve :

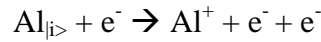
$$\begin{aligned}\sigma_{IB,\text{neutres}} &= 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \\ \sigma_{IB,\text{ions}} &= 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2\end{aligned}$$

En considérant que la densité des neutres est de $n_0 = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ce résultat montre que pour un degré d'ionisation égal à 10 %, la section efficace de Bremsstrahlung inverse dans le champ des ions devient prépondérante devant celle dans le champ des neutres. La valeur du degré d'ionisation pour lequel la section de Bremsstrahlung inverse dans le champ des ions devient dix fois supérieure à celle des neutres est de 5 %. On comprend alors l'importance de ce phénomène dans le processus de chauffage des électrons, et par conséquent l'augmentation du degré d'excitation et d'ionisation du plasma par collisions électroniques.

Ainsi, une augmentation de la densité électronique par photo-ionisation conduit à une augmentation de la densité des états excités par collisions électroniques. Ces deux phénomènes sont couplés et induisent l'avalanche électronique.

• 3^{ème} étape : développement

Ainsi, le chauffage des électrons par Bremsstrahlung inverse dans le champ des ions peut aussi créer des électrons dont l'énergie cinétique est suffisante pour ioniser les atomes d'aluminium :



où l'état $|i\rangle$ peut être l'état fondamental ou un état excité.

Comme précédemment, nous allons comparer les taux de réaction donnés par Iriarte et al. [12, 43] et Zel'dovich [34].

A partir des résultats expérimentaux, donnant les valeurs des sections efficaces d'ionisation pour différents éléments (atomes et neutres) et pour différentes énergies incidentes des partenaires de collision (les électrons), Iriarte et al. [44] ont donné une formulation relativement simple de l'expression des sections efficaces d'ionisation par collisions électronique à partir de l'état fondamental :

$$\sigma_{IE}^{|0\rangle \rightarrow \text{ion}} = C \times \pi a_0^2 \left(\frac{u+1}{u+2} \right)^n \left[\frac{\ln(u+1)}{u+1} + \frac{5}{3} \frac{u}{(u+1)^2} \right] \text{ (m}^2\text{)} \quad \text{eq. 1.25}$$

avec $u = \frac{\varepsilon - I}{I}$, où ε représente l'énergie incidente de l'électron, I est l'énergie d'ionisation de l'élément chimique considéré (atome ou ion). L'état $|0\rangle$ représente l'état fondamental. Les paramètres C et n dépendent de l'élément considéré. Les auteurs donnent les valeurs suivantes pour l'aluminium :

$$\begin{aligned} \text{Al I : } C &= 32, \text{ et } n = 2.95 \\ \text{Al II : } C &= 1.2 \text{ et } n = 0.75 \end{aligned}$$

Estimons tout de suite les sections efficaces d'ionisation que l'on est susceptible de rencontrer dans nos plasmas créés par impulsion laser. Considérons une collision où l'électron incident possède une énergie de $\varepsilon = 8 \text{ eV}$. L'énergie d'ionisation de l'aluminium atomique étant égale à $I = 5.98 \text{ eV}$, on obtient une section efficace d'ionisation de Al(I) par impact électronique à partir de l'état fondamental égale à : $\sigma_{\text{IE}}^{|0\rangle \rightarrow \text{ion}} = 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Nous pouvons aussi estimer la section efficace d'ionisation de Al(II). Sachant que l'énergie d'ionisation de cet élément vaut $I' = 18.83 \text{ eV}$, et si l'on considère une collision avec un électron dont l'énergie incidente est de 22 eV , on obtient une section efficace d'ionisation de Al(II) par impact électronique à partir de l'état fondamental égale à : $\sigma_{\text{IE}}^{|0\rangle \rightarrow \text{ion}} = 2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Nous allons maintenant comparer les valeurs des taux d'ionisation donnés par Iriarte [12,43] et Zel'dovich [34]. Considérons alors l'ionisation d'un atome d'aluminium initialement sur son état fondamental.

A partir de l'intégration sur la fonction de distribution des électrons (considérée comme Maxwellienne) de l'expression de la section efficace d'ionisation par collision électronique à partir de l'état fondamental donnée plus haut (équation 1.25), le taux de réaction de ce processus est donné d'après [12] par l'expression :

$$k_{\text{IE}}^{|0\rangle \rightarrow \text{ion}} = 2.18 \times 10^{-8} \left(\frac{I}{\text{Ry}} \right)^{1/2} \left(\frac{I}{kT_e} \right)^{3/2} \left[5E_i(1, \beta') e^{\beta'} - \frac{\ln(\beta') + 0.577}{\beta'} - \frac{5}{3\beta'} \right] \text{ (cm}^3/\text{s)} \quad \text{eq. 1.26}$$

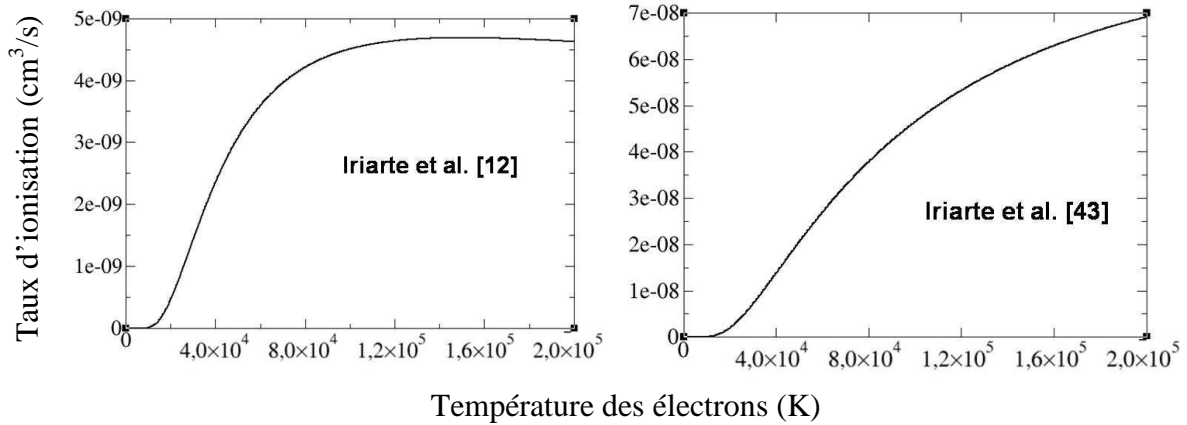
Dans cette équation, $\beta' = I/kT_e$. L'état $|0\rangle$ désigne l'état fondamental. L'évolution de ce taux d'ionisation à partir de l'état fondamental de l'atome d'aluminium en fonction de la température cinétique des électrons est représentée sur la figure 1.5.

Dans une autre publication [43], ces mêmes auteurs donnent une expression plus générale du taux d'ionisation par collisions électroniques qui s'applique à tous les niveaux d'énergie :

$$k_{\text{IE}}^{|i\rangle \rightarrow \text{ion}} = \frac{1}{z^3} 4.3 \times m \times 10^{-8} \left(\frac{\text{Ry}}{I} \right)^{3/2} \left(\frac{I}{kT_e} \right)^{1/2} E_i(1, \beta') \text{ (cm}^3/\text{s)} \quad \text{eq. 1.27}$$

z est la charge de l'élément ionisé ($z = 1$ pour Al(I), $z = 2$ pour Al(II)...), m désigne le nombre d'électrons de la sous-couche qui perd l'électron. Dans le cas de l'aluminium, dont la configuration électronique est : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$, un seul électron remplit la sous-couche $l = 1$, on prendra donc $m = 1$.

L'évolution de ce taux en fonction de la température des électrons est représentée sur la figure 1.6.



figures 1.5 (gauche) et 1.6 (droite) : Taux d'ionisations par impact électronique à partir du fondamental de Al(I) en fonction de la température électronique, d'après Iriarte et al.

Nous observons qu'il y a un fort écart entre les évolutions des deux taux proposés par ces mêmes auteurs. Afin de confirmer l'une ou l'autre de ces évolutions, considérons maintenant l'ionisation à partir du fondamental et à partir des états excités d'après les données de Zel'dovich [34].

En ce qui concerne le taux d'ionisation à partir de l'état fondamental, Zel'dovich donne une évolution en fonction de la température cinétique des électrons similaire à l'équation (1.23) :

$$k_{\text{IE}}^{(0) \rightarrow \text{ion}} \approx 6.2 \times 10^{-12} T_e^{1/2} (2 + \beta') \exp(-\beta') \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.28}$$

avec $\beta' = I/kT_e$, I est l'énergie d'ionisation. L'évolution de ce taux en fonction de la température des électrons T_e est représentée sur le graphique suivant :

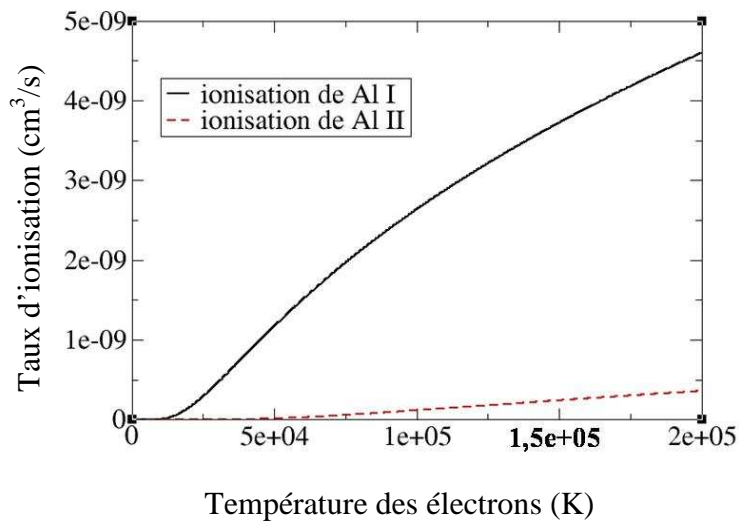


figure 1.7 : Taux d'ionisation par impact électronique de Al(I) et Al(II) à partir de leur état fondamental en fonction de la température cinétique des électrons, d'après Zel'dovich [34]

D'après les figures 1.5 et 1.7, nous observons que les évolutions des taux d'ionisation à partir de l'état fondamental de l'atome d'aluminium données par Iriarte [12] et Zel'dovich [34] sont très proches. De plus, comme Iriarte et al, Zel'dovich propose une évolution du taux d'ionisation des ions en $1/z^3$ où z est la charge de l'élément considéré.

En ce qui concerne l'ionisation à partir des états excités, une autre expression similaire à l'équation (1.24) est donnée par Zel'dovich :

$$k_{IE}^{(i) \rightarrow \text{ion}} \approx 2.2 \times 10^{-10} T_e^{1/2} \left(\frac{Ry}{kT_e} \right)^2 \left[\frac{\exp(-\beta')}{\beta'} - E_i(1, \beta') \right] \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.29}$$

Dans l'équation (1.29), $\beta' = E_n/kT_e$ où E_n représente l'énergie de liaison de l'électron.

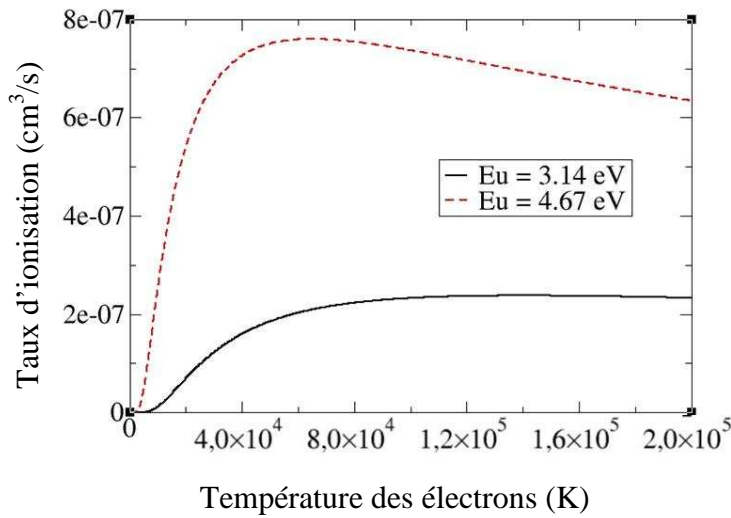


figure 1.8 : Taux d'ionisation par impact électronique de Al(I) à partir d'états excités en fonction de la température cinétique des électrons, d'après Zel'dovich [34]

L'évolution des taux d'ionisation à partir des états excités situés à $E_u=3.14$ et $E_u=4.67$ eV de l'état fondamental de Al(I) en fonction de la température des électrons est donnée en figure 1.8.

Les taux d'ionisation à partir des fondamentaux et à partir des états excités donnés par Zel'dovich diffèrent d'un à deux ordres de grandeurs. Nous observons à partir de la figure 1.8 la forte dépendance de l'énergie de l'état excité sur la valeur du taux d'ionisation, indiquant logiquement que lorsque l'électron périphérique possède une énergie de liaison moins importante, l'énergie requise pour l'arracher du cortège est moindre. D'autre part, comme nous l'avons déjà précisé, la surface apparente lors de la collision est plus grande lorsque l'électron est sur un état excité.

Le temps caractéristique d'ionisation peut être estimé par :

$$\tau_{IE}^{-1} = k_{IE} \times n_0$$

Si l'on considère une collision entre un atome d'aluminium sur son état fondamental et un électron d'énergie cinétique égale à 8 eV, on obtient un taux d'ionisation égal à 10^{-9} cm³/s. En

faisant l'hypothèse que la densité des neutres est égale à 10^{19} cm^{-3} , le temps caractéristique d'ionisation est de l'ordre de $\tau_{\text{IE}} = 0.1 \text{ ns}$. Comme dans le cas de l'excitation par collisions électroniques, ce temps est suffisamment court pour permettre l'augmentation du degré d'ionisation du plasma lors de sa phase de création, c'est à dire pendant l'impulsion laser.

Ainsi, les calculs précédents des taux d'excitation et d'ionisation confirment le fait que l'augmentation du degré d'excitation et d'ionisation par collisions électroniques du plasma a lieu pendant l'impulsion laser qui assure le chauffage des électrons par Bremsstrahlung inverse.

Considérons à présent les collisions entre les particules lourdes, et évaluons leur contribution à l'augmentation du degré d'ionisation du plasma. Ces processus sont du type :



L'expression du taux d'ionisation donné par Zel'dovich a la même forme que pour l'ionisation des atomes par collisions électroniques à partir de l'état fondamental :

$$k_{\text{III}}^{(0) \rightarrow \text{ion}} = \sigma_1 \bar{v}_{\text{rel}} \left(\frac{I}{kT_e} + 1 \right) \exp(-\beta') \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.30}$$

avec : $\bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{8kT_l}{\pi\mu}}$ la vitesse relative des particules, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ leur masse réduite, σ_l est

la section efficace de collision entre particules lourdes, et T_l la température cinétique des particules lourdes. En comparant l'expression 1.30 avec l'expression du taux d'ionisation par collisions électroniques (équation 1.28), on obtient :

$$\frac{k_{\text{IE}}}{k_{\text{III}}} = \frac{\bar{v}_e}{\bar{v}_{\text{rel}}} \frac{\sigma_e}{\sigma_1} \approx \sqrt{\frac{\mu}{m_e}} \frac{\sigma_e}{\sigma_1}$$

avec : $(\mu/m_e)^{1/2} \approx 200$. Les données expérimentales, peu nombreuses pour ce type d'interaction, donnent des valeurs des sections efficaces de l'ordre de 10^{-22} à 10^{-20} cm^2 , c'est à dire plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux valeurs des sections efficaces d'ionisation par collisions électroniques calculées plus haut. Ces considérations permettent de négliger ce type de processus lors des phases de création et de recombinaison du plasma.

1.3.c Description de la cinétique chimique du plasma à partir de la fin de l'impulsion laser

- **4^{ème} étape : relaxation**

Nous venons d'étudier tous les processus susceptibles d'augmenter le degré d'excitation et d'ionisation du plasma lors de sa phase de création. Nous avons montré que la cause principale de cette augmentation était liée aux collisions des atomes (et des ions) avec les électrons libres. Bien que les photons du laser soient responsables de la création des premiers électrons libres par ionisation multi-photon, nous avons montré que ce sont les

collisions électroniques qui sont responsables de l'augmentation du degré d'ionisation du plasma.

Nous allons maintenant décrire les processus collisionnels et radiatifs depuis la fin de l'impulsion laser jusqu'à son extinction.

Pendant cette phase de relaxation, les processus collisionnels sont les mêmes que ceux décrits au paragraphe précédent, mais les processus inverses (désexcitation, recombinaison...) vont dominer la cinétique du plasma, jusqu'à son extinction. Dans le paragraphe précédent, nous avons négligé l'importance de ces processus inverses, et leur influence sur les temps caractéristiques de croissance des degrés d'excitation et d'ionisation du plasma. Afin de valider cette hypothèse, nous allons définir les processus inverses, calculer et comparer leurs taux de réaction avec les processus directs, puis nous décrirons les processus radiatifs ainsi que les phénomènes de diffusion qui dominent la phase de relaxation du plasma.

L'ionisation par collision électronique à partir de l'état $|i\rangle$ est compensée par la recombinaison à trois corps. La variation temporelle de la densité électronique s'écrit alors :

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = k_{IE}^{i \rightarrow \text{ion}} n_i n_e - k_{R3C}^{\text{ion} \rightarrow i} n^+ n_e^2 \quad \text{eq. 1.31}$$

A l'équilibre d'ionisation, les taux de ces deux réactions sont reliés par la relation de Saha (équation 1.5) :

$$\frac{k_{IE}^{i \rightarrow \text{ion}}}{k_{R3C}^{\text{ion} \rightarrow i}} = 2 \frac{Z_{\text{ion}}(T_e)}{g_i} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I - E_i - \Delta I}{k T_e} \right) \quad \text{eq. 1.32}$$

Dans cette expression, $k_{R3C}^{i \rightarrow \text{ion}}$ (en cm^6/s) désigne le taux de recombinaison à trois corps sur l'état $|i\rangle$. Si la densité électronique (et ionique) est beaucoup plus faible que sa valeur à l'équilibre, les phénomènes de recombinaison sont négligeables, et la densité électronique augmente de façon exponentielle (si on fait l'hypothèse que la température électronique est constante), avec un temps caractéristique égal à τ_{IE} . Afin de comparer les processus d'ionisation et de recombinaison, nous allons calculer le temps caractéristique de recombinaison à trois corps, dont l'expression est donnée par Ready [45] :

$$\tau_{R3C} = 1.1 \times 10^{26} Z^{-3} T_e^{9/2} n_e^{-2} \quad \text{eq. 1.33}$$

Dans cette expression, Z est la charge de l'ion considéré, T_e est la température des électrons en eV, n_e est la densité électronique en cm^{-3} . Pour $T_e = 10$ eV et $n_e = 10^{19} \text{cm}^{-3}$, le temps caractéristique de recombinaison à trois corps est égal à 30 ns, ce qui est bien supérieur au temps caractéristique d'ionisation par collisions électroniques τ_{IE} . Ce calcul confirme le raisonnement précédent, à savoir que lors de la phase de développement la recombinaison à trois corps ne limite pas l'augmentation du degré d'ionisation du plasma.

Le même raisonnement peut s'appliquer aux taux de désexcitation par collisions électroniques. Considérons deux états $|u\rangle$ et $|l\rangle$, avec $E_u > E_l$. La variation temporelle de la densité des états excités s'écrit :

$$\frac{dn_u(t)}{dt} = k_{EIE}^{|l\rangle \rightarrow |u\rangle} n_l n_e - k_{DIE}^{|u\rangle \rightarrow |l\rangle} n_u n_e \quad \text{eq. 1.34}$$

Dans cette expression, $k_{DIE}^{|u\rangle \rightarrow |l\rangle}$ est le taux de désexcitation par collisions électroniques.

A l'équilibre, lorsque les processus d'excitation compensent les processus de désexcitation par collisions électronique, les taux de réaction de ces deux processus sont reliés par la relation de Boltzmann (équation 1.3):

$$\frac{k_{EIE}^{|l\rangle \rightarrow |u\rangle}}{k_{DIE}^{|u\rangle \rightarrow |l\rangle}} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{E_u - E_l}{kT_e}\right) \quad \text{eq. 1.35}$$

Nous pouvons déduire des relations 1.34 et 1.35 que si la densité des états excités est faible devant sa valeur à l'équilibre, ce qui est le cas pendant la phase de création du plasma, le processus d'excitation par collisions électroniques domine la cinétique plasma. En revanche, l'équilibre entre les états excités s'établira plus rapidement que l'équilibre d'ionisation du fait des seuils de réaction beaucoup plus faibles.

D'autres phénomènes microscopiques peuvent être responsables de la diminution de la densité électronique lors de la phase de développement : les processus radiatifs.

Lors de la phase de création du plasma d'aluminium, l'augmentation de la densité électronique induit l'émission de rayonnement selon les processus radiatifs que nous avons cité au paragraphe 1.2.c :

- Le plasma étant totalement ionisé pendant l'impulsion laser, l'émission de rayonnement s'effectuera entre les états libres de l'électron par Bremsstrahlung, ce qui induit une perte de l'énergie cinétique des électrons.

- Puis, le réservoir énergétique des électrons diminue du fait des collisions inélastiques avec les lourds, ce qui entraîne la capture des électrons par les ions et l'émission de rayonnement par recombinaison radiative (transitions libres-liées). Zel'dovich donne une expression du taux de recombinaison radiative d'un électron sur l'état fondamental d'un atome ou d'un ion de charge Z :

$$k_{RR}^{\text{ion} \rightarrow |0\rangle} = 2 \times 10^{-13} Z^2 \{T_e (\text{eV})\}^{-1/2} \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.36}$$

Pour la recombinaison radiative sur les états excités, l'auteur donne l'expression suivante :

$$k_{RR}^{\text{ion} \rightarrow |i\rangle} = 2.7 \times 10^{-13} Z^2 \{T_e (\text{eV})\}^{-3/4} \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad \text{eq. 1.37}$$

Ces deux expressions ont été établies en faisant l'hypothèse que la distribution spectrique d'intensité du rayonnement suit une loi de Planck à la température des électrons T_e . L'équation (1.37) prend en compte la contribution de tous les états excités pour la recombinaison radiative. La comparaison de ces deux taux est donnée sur le graphique suivant :

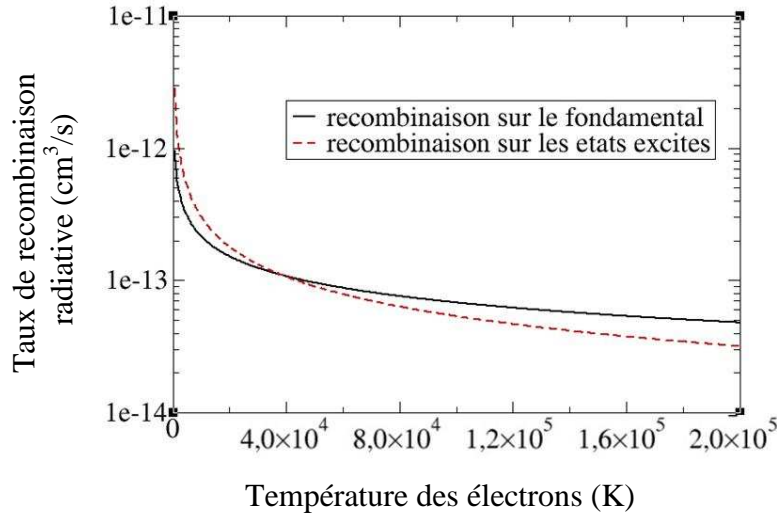


figure 1.9 : Taux de recombinaison radiative de Al(II) sur l'état fondamental et sur les états excités de Al(I) en fonction de la température cinétique des électrons, d'après Zel'dovich [34]

On constate sur la figure 1.9 d'une part que ces processus décroissent avec la température électronique : l'attachement de l'électron est d'autant plus efficace que sa température cinétique est faible. D'autre part, pour des températures inférieures à 40 000 K, on constate que le taux de recombinaison radiative sur les états excités est plus élevé que sur l'état fondamental. Nous pouvons estimer les temps caractéristiques de recombinaison radiative à partir de la relation proposée par Ready [45] :

$$\tau_{RR} \approx 3.7 \times 10^{12} Z^{-2} T_e^{3/4} n_e^{-1} \text{ (en s)} \quad \text{eq. 1.38}$$

Les grandeurs et les unités sont les mêmes que celles de l'équation 1.33. En prenant les mêmes valeurs pour n_e et T_e que dans le cas de la recombinaison à trois corps, ce temps est estimé à quelques micro-secondes. Nous confirmons ainsi le fait que la recombinaison radiative n'a aucune influence sur les temps caractéristiques de croissance du degré d'ionisation lors de la phase de création du plasma.

Au cours du temps, le degré d'ionisation diminue et les transitions libre-liées laissent place aux transitions liées-liées : émission spontanée, émission stimulée, absorption. Ces transitions vont permettre de caractériser la surface ablatée, car elles sont une signature des espèces émettrices. Nous verrons dans les chapitres 4 à 6 que les temps caractéristiques de ces processus radiatifs sont les plus longs (de quelques micro-secondes à quelques dizaines de micro-secondes après l'impulsion laser) impliqués lors de la phase de relaxation du plasma.

Nous pouvons conclure sur le fait que le degré d'ionisation du plasma est contrôlé par les processus d'ionisation lors de la phase de création, puis par les processus de recombinaison lors de la phase de relaxation. Comme nous l'avons vu, les taux de ces réactions dépendent de la température électronique, dont la diminution au cours du temps est liée aux transferts d'énergie qui ont lieu lors des collisions inélastiques. D'autre part, même si le coefficient de transfert d'énergie cinétique entre les électrons et les lourds est faible (voir équation 1.1), les fortes densités électroniques mises en jeu lors de la phase de relaxation ($\sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$) induisent une fréquence de collision telle que les températures cinétiques des

électrons et des lourds convergeront vers la même valeur au bout d'un certain temps. Ce temps de thermalisation à été estimé par Ready [45] à l'aide des relations suivantes :

$$\tau_{e,ion} \approx 3.5 \times 10^8 \frac{T_e^{3/2} W}{n^+ Z^2 \ln \Lambda}$$

$$\tau_{e,neu} \approx 1.4 \times 10^{-5} \frac{W}{n_0 \sigma_{el} T_e^{1/2}}$$

$\tau_{e,ion}$ est le temps caractéristique de transfert d'énergie cinétique entre les électrons et les ions, et $\tau_{e,neu}$ est celui entre les électrons et les neutres. Λ le logarithme coulombien défini par :

$$\Lambda = 1.55 \times 10^{10} T_e^{3/2} n_e^{-1/2}$$

W est la masse atomique des lourds, et n_0 , n_e et n^+ sont respectivement les densités des neutres, des électrons et des ions en cm^{-3} , T_e est la température des électrons en eV. Pour une densité électronique de 10^{19}cm^{-3} , et une température électronique de 10 eV, on obtient : $\tau_{e,ion} = 0.1 \text{ ns}$, ce qui implique que les températures cinétiques des deux types de particules convergent très rapidement vers la même valeur dans ce type de plasma.

Un calcul plus précis effectué par Amoruso [29] montre que le temps à partir duquel les températures sont identiques est environ 50 fois plus important que celui que nous venons de calculer. Cet écart est dû aux phénomènes de diffusion pris en compte dans le calcul de Amoruso et al. Les évolutions temporelles des températures de translation des lourds et des électrons sont données sur le graphique suivant :

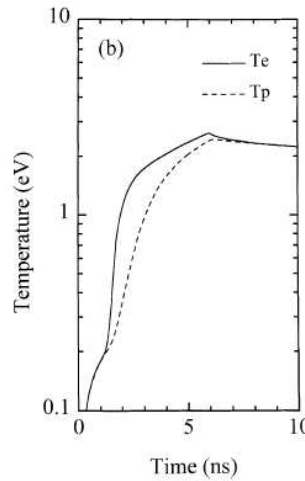


figure 1.10 : Evolution temporelle de la température cinétique des électrons et des lourds dans un plasma créé par impulsion laser ($t_p=6 \text{ ns}$). D'après Amoruso [29]

La figure 1.10 montre que la température de translation des électrons augmente très rapidement dû à l'absorption du laser par la vapeur (Bremsstrahlung inverse). Puis, du fait des collisions avec les lourds, cette augmentation est ralentie, et les températures convergent vers la même valeur au bout de 5 ns, c'est à dire à la fin de l'impulsion laser.

Nous venons de voir que les processus qui conduisent à la relaxation du plasma sont les processus de recombinaison à trois corps et la recombinaison radiative, et que leur temps caractéristiques sont de l'ordre de la micro-seconde. Ces échelles de temps correspondent à celles des phénomènes de diffusion des particules d'aluminium dans l'air ambiant, qui par conséquent vont aussi contrôler la relaxation des densités des espèces.

- **5^{ème} étape : diffusion des particules ablatées**

Deux méthodes sont utilisées pour rendre compte des phénomènes de diffusion des particules ablatées dans l'air ambiant : un modèle hydrodynamique et la méthode de Monte Carlo.

La première méthode est basée sur la résolution des équations de Navier Stokes. Elle est très largement utilisée pour résoudre des problèmes de mécanique des fluides, et consiste à réaliser un maillage du domaine étudié, à résoudre les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement, et de l'énergie dans chaque cellule élémentaire. Capitelli et al. [46-47] ont utilisé cette méthode pour décrire l'expansion d'un plasma d'oxyde de titane, couplé à un code cinétique. Ils ont démontré que les réactions chimiques ont une forte influence sur la dynamique du plasma. Grâce à cette méthode, les auteurs ont aussi pu mettre en évidence des phénomènes observés expérimentalement comme l'« effet chasse-neige », qui correspond à l'accumulation de particules et l'augmentation de densités aux bords du plasma du à l'interaction avec l'air ambiant. Il existe de nombreux programmes pour résoudre les équations de Navier Stokes. En revanche, elle ne rend compte que des phénomènes macroscopiques, et ne tient pas compte par exemple des interactions entre les particules et de l'état d'équilibre du plasma.

La méthode de Monte Carlo, qui est aussi très utilisée [48-50] est une approche microscopique. Elle consiste à calculer les trajectoires après les collisions entre les particules ablatées et celles de l'air ambiant. Enfin, notons que Itina et al. [51-52] ont développé une méthode hybride qui utilise à la fois un modèle hydrodynamique et un code de Monte Carlo. Pour les temps courts après l'impulsion laser, lorsque le plasma est dense, et les collisions suffisamment fréquentes pour que les particules soient à l'équilibre de Maxwell-Boltzmann, la diffusion est traitée par un modèle hydrodynamique. Puis, pour des temps plus longs la diffusion est traitée par un code Monte Carlo. Grâce à cette méthode, les auteurs ont pu simuler la diffusion d'espèces métalliques dans une atmosphère de dioxygène, la pression pouvant varier de 0.7 à 70 Pa. Ainsi, trois régimes d'expansion ont pu être mis en évidence. Lorsque la pression dans l'enceinte est faible (0.7 Pa), le plasma se détend à vitesse constante jusqu'à atteindre des dimensions de l'ordre du centimètre, la densité des espèces ablatées diminue donc très rapidement du fait de la diffusion, et le gaz ambiant ne joue pas de rôle majeur dans le phénomène de diffusion. Pour des pressions plus élevées (13 Pa), les simulations montrent que la vitesse d'expansion diminue au cours du temps et le plasma atteint des dimensions de l'ordre du millimètre. Enfin, pour des pressions encore plus élevées, l'interaction du panache de plasma avec l'air ambiant entraîne une accumulation de particules sur le front avant du panache. Cette compression donne naissance à une onde de choc se propageant dans le gaz ambiant à des vitesses très élevées (~50 km/s) [53].

Nous avons dans ce chapitre étudié les processus microscopiques mis en jeu dans un plasma d'aluminium créé par une impulsion laser de 4 ns à 532 nm. Nous avons identifié les phénomènes responsables de l'augmentation du degré d'excitation et d'ionisation du plasma et calculé leurs temps caractéristiques.

Pendant la phase de création du plasma, nous avons souligné le rôle du rayonnement laser dans la création des premiers électrons libres, puis nous avons identifié l'origine du

phénomène d'avalanche électronique. Nous avons souligné le fait que le plasma pouvait présenter de forts écarts par rapport à l'équilibre, notamment lors de la phase création, puis nous avons estimé les temps de thermalisation des espèces constitutives du plasma.

Enfin, nous avons montré que la phase de relaxation du plasma était gouvernée par les processus de recombinaison à trois corps, de recombinaison radiative et aussi les phénomènes de diffusion, qui possèdent des temps caractéristiques identiques : de l'ordre de la micro-seconde.

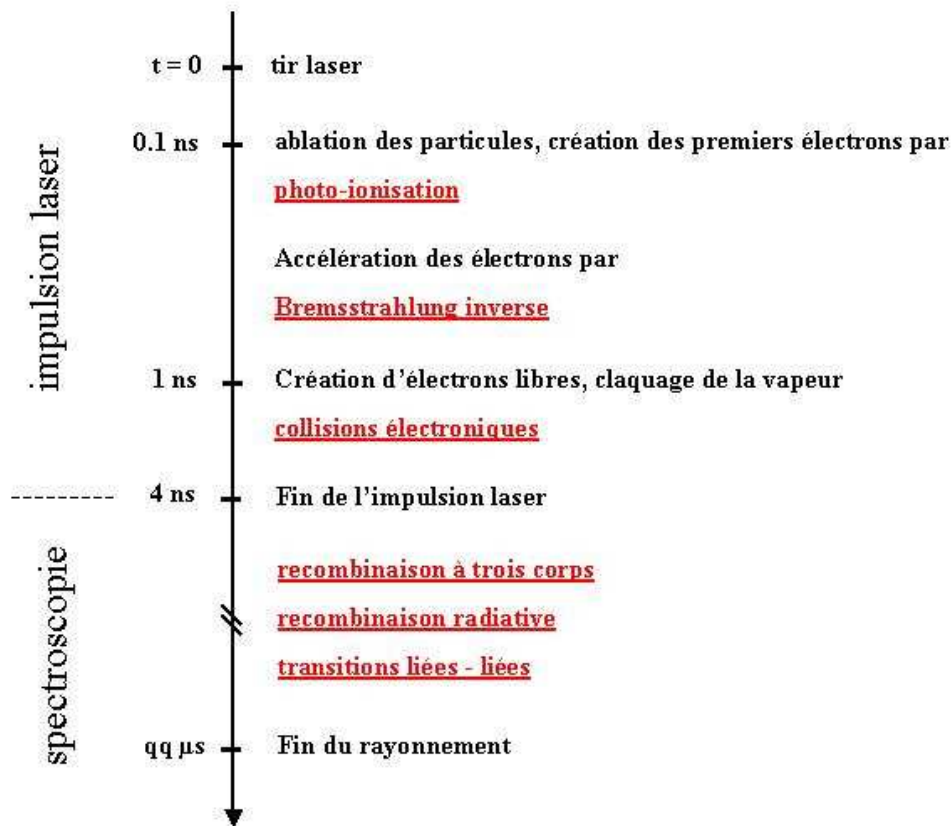


figure 1.11 : Les différentes étapes d'un plasma créé par impulsion laser

Bibliographie du chapitre 1

- [1] : E. Tognoni et al. : Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy : a review of the experimental approaches. *Spectrochimica Acta part B* 57 (2002) 1115-1130
- [2] : B. Sallé et al. : Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B* 61 (2006) 301-313
- [3] : M. O. Vieitez et al. : Elemental analysis of steel scrap metals and minerals by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 920-925
- [4] : U. Panne et al. : Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I Normalization and plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B* 53 (1998) 1969-1981
- [5] : U. Panne et al. : Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II Process analysis. *Spectrochimica Acta Part B* 53 (1998) 1969-1981
- [6] : C. Haisch, et al. : Characterisation of colloidal particles by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *An. Chim. Acta* 346 (1997) 23-35
- [7] : R. E. Neuhauser, laser-induced plasma spectroscopy (LIPS): a versatile tool for monitoring heavy metal aerosols. *An. Chim. Acta* 392 (1999) 47-54
- [8] : M. D. Cheung : Real-time measurement of trace metals on fine particles by laser-induced plasma techniques. *Fuel Proc. Tech*, 65-66 (2000) 219-229
- [9] : C. Aragon et al. : Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 879-887
- [10] : V. Lazic et al. : Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurement on soils and sediments. *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 807-820
- [11] : J. A. Aguilera et al. : Curves of growth of spectral lines emitted by a laser-induced plasma: influence of the temporal evolution and spatial inhomogeneity of the plasma. *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 221-237
- [12] : D. I. Irarte et al. : Non-LTE and optical depths effects to be considered in quantitative spectroscopy of cold and dense plasmas. *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 1945-1957
- [13] : I. Valeri et al. : Kinetic modeling of the laser induced breakdown spectroscopy plume from metallic lead. *Appl. Opt.* vol 42, no 30, 2003
- [14] : I. Valeri et al. : Experimental and kinetic modeling study of the laser-induced breakdown spectroscopy plume from metallic lead in argon. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 926-934

- [15] : M. Capitelli et al. : Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 559-574
- [16] : M. Capitelli et al. : On the relaxation of electron energy distribution function in LIBS plasmas. *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000) 517-523
- [17] : G. Colonna et al. : Coupled solution of a time-dependent collisional-radiative model and Boltzmann equation for atomic hydrogen plasmas : possible implications with LIBS plasmas. *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 587-598
- [18] : A. Casavola et al. : Non-equilibrium conditions during a laser induced plasma expansion. *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003) 85-89
- [19] : D. A. Rusak et al. : Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy. *Crit. Rev. An. Chem.*, 27 (4), 257-290, 1997
- [20] : S. L. Lui et al. : Resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy for sensitive elemental analysis : elucidation of enhancement mechanisms. *Appl. Phys. Lett.*, vol 81, no 27, 2002
- [21] : X. Y. Pu et al. : ArF laser induced plasma spectroscopy of leads ions in aqueous solutions : plume reheating with a second Nd:YAG laser pulse. *Appl. Spect.*, vol. 57, no 5, 2003
- [22] : X. Y. Pu et al. : Sensitive elemental analysis of aqueous colloids by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, vol 83, no 16 2003
- [23] : F. Colao et al. : A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples. *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1167-1179
- [24] : S. S. Harilal et al. : Confinement and dynamics of laser-produced plasma expanding across a transverse magnetic field. *Phys Rev. E* 69, 026413 (2004)
- [25] : X. L. Mao et al. : Laser ablation processes investigated using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 262-268.
- [26] : J. Hermann et al. Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition. *J. Appl. Phys.* 77 (7) 1995
- [27] : J. F. Ready : Effects due to absorption of laser radiation. *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no 2, 1965
- [28] : H. S. Carslaw et al. : Conduction of heat in solids. Clarendon Press, Oxford, England, 1959
- [29] : S. Amuruso : Modeling of UV pulsed-laser ablation of metallic targets. *Appl. Phys. A.* 69, 323-332 (1999)
- [30] : I. Ahmad et al. : An overview of laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Fiz. Mal.* 14, 43 1993

- [31] : A. Caruso et al. : Some properties of the plasmas produced by irradiating light solids by laser pulses. *Plas. Phys.*, vol 10, 867-877, 1968
- [32] : C. Grey Morgan : Laser-induced breakdown of gases. *Rep. Prog. Phys.* 1975 38 621-665
- [33] : Shen. *The principles of non linear optics.* Wiley Interscience (1984)
- [34] : Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raiser : *Physics of Shock waves and High-temperature Hydrodynamic phenomena.* Dover 0-486-42002-7
- [35] : Knight : *AIAA Journal*, 17, 519 (1979)
- [36] : R. W. Dreyfus : Cu^0 , Cu^+ and Cu^{2+} from excimer-ablated copper. *J. Appl. Phys.* 69 (3) 1991
- [37] : V. Fisher et al. : Electron-impact excitation cross section for allowed transitions in atoms. *Phys. Rev. A*, vol 53, no 4 1996
- [38] : J. A. Kunc et al. : Collisional-radiative nonequilibrium in partially ionised atomic nitrogen. *Phys. Rev. A*, vol. 40, no. 10, 1989
- [39] : A. Bultel et al. : Influence of Ar_2^+ in an argon collisional-radiative model. *Phys. Rev. E*, vol. 65, 046406, 2002
- [40] : L. Vriens et al. : Cross-section and rate formulas for electron-impact ionisation, excitation, desexcitation, and total depopulation of excited atoms. *Phys. Rev. A*, vol 22, no 3 1980
- [41] : I. I. Sobelman : *Excitation and Broadening of spectral lines.* Springer, Berlin 1981
- [42] : H. Van Regemorter, *Astrophys. J.* 136, 906 (1962)
- [43] : J. A. Pomarico et al. : An analytic collisional-radiative model incorporating non-LTE and optical depth effects. *Eur. Phys. D* 19, 65-72 (2002)
- [44] : D. I. Iriarte et al. : Electron impact ionisation cross-sections for atoms and ions : A semiempirical study of trends and regularities. *Nuovo cimento*, vol. 20 D, N. 6
- [45] : J. F. Ready : *Effects of high-power laser radiation.* New York: Academic Press
- [46] : G. Colonna et al. : Modelling of LBS plasma expansion. *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 567-586
- [47] : M. Capitelli et al. : Laser-induced plasma plume expansion : theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 271-289
- [48] : F. Garrelie et al. : Monte Carlo simulation of the laser-induced plasma plume expansion under vacuum : Comparison with experiments. *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 10, 1998

[49] : D. Silbod et al. : Effects of gas-phase collisions in pulsed-laser desorption : A three-dimensional Monte Carlo simulation study. *J. Appl. Phys.*, 73 (12) 1993

[50] : J. C. S. Kools : Monte Carlo simulations of the transport of laser-ablated atoms in a diluted gas. *J. Appl. Phys.* 74 (10) 1993

[51] : T. E. Itina et al. : Laser-generated plasma plume expansion: Combined continuous-microscopic modelling. *Phys. Rev. E* 66, 066406 (2002)

[52] : T. E. Itina et al. : Combined continuous-microscopic modeling of laser plume expansion. *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003) 27-32

[53] : Y. Tao et al. : Effect of shockwave-induced density jump on laser plasma interactions in low-pressure ambient air. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 4027-4030

Chapitre 2 : PLASMA ALUMINIUM – AIR A L'EQUILIBRE

Dans le chapitre précédent, nous avons énuméré les étapes décrivant la production d'un plasma d'aluminium par impulsion laser, et recensé les processus microscopiques ayant lieu dans le plasma créé. Nous avons à cette occasion introduit la notion d'équilibre, qui a lieu dans un milieu pour un processus donné lorsque le nombre de réactions directes compense le nombre de réactions inverses. Nous allons dans ce chapitre, calculer la composition d'un mélange aluminium - air à l'équilibre thermodynamique. Ces résultats seront appliqués pour simuler le rayonnement du radical de monoxyde d'aluminium, systématiquement observé dans nos expériences, et dont l'analyse (voir chapitre 6) permettra d'obtenir différentes températures.

2.1 Calcul de la composition d'un plasma d'aluminium à l'équilibre thermodynamique

2.1.a Plasma d'aluminium pur

Dans le cas où les seules espèces présentes dans le plasma sont des espèces atomiques, le calcul de la composition à l'équilibre est relativement simple. Considérons alors les espèces suivantes : Al, Al⁺, Al²⁺, Al³⁺, plus les électrons libres (e⁻) et calculons leur concentration en fonction de la température. En faisant l'hypothèse que le plasma se comporte comme un gaz parfait, les densités des espèces sont reliées par les six équations suivantes :

- La pression totale du mélange est égale à la somme des pressions partielles de chaque constituant :

$$\frac{P_{\text{totale}}}{kT} = \sum_j n_j \quad \text{eq. 2.1}$$

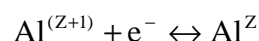
L'équation 2.1 est la loi de Dalton, j est l'espèce considérée, k la constante de Boltzmann. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, l'équilibre de Maxwell-Boltzmann (équilibre de translation) s'établit très rapidement car les fréquences de collision sont élevées. En revanche, les températures des lourds et des électrons peuvent être différentes du fait du rapport de leur masse élevé. Ainsi, en désignant par T_e la température des électrons et par T_l la température des lourds, on peut écrire l'équation 2.1 de la manière suivante :

$$\frac{P_{\text{totale}}}{k} = n_e T_e + [n_{\text{Al}} + n_{\text{Al}^+} + n_{\text{Al}^{2+}} + n_{\text{Al}^{3+}}] T_l \quad \text{eq. 2.2}$$

- Electroneutralité :

$$n_e = n_{\text{Al}^+} + 2n_{\text{Al}^{2+}} + 3n_{\text{Al}^{3+}} \quad \text{eq. 2.3}$$

- Equilibres d'ionisation - recombinaison :



$$\frac{n_e n_{Al^+}}{n_{Al}} = 2 \frac{Z_{Al^+}(T_e)}{Z_{Al}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{Al}}{k T_e}\right) \quad \text{eq. 2.4}$$

$$\begin{aligned} & Al^{2+} + e^- \leftrightarrow Al^+ \\ \frac{n_e n_{Al^{2+}}}{n_{Al^+}} &= 2 \frac{Z_{Al^{2+}}(T_e)}{Z_{Al^+}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{Al^+}}{k T_e}\right) \quad \text{eq. 2.5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & Al^{3+} + e^- \leftrightarrow Al^{2+} \\ \frac{n_e n_{Al^{3+}}}{n_{Al^{2+}}} &= 2 \frac{Z_{Al^{3+}}(T_e)}{Z_{Al^{2+}}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{Al^{2+}}}{k T_e}\right) \quad \text{eq. 2.6} \end{aligned}$$

Les équations 2.4 à 2.6 sont les équations de Saha (voir aussi l'équation 1.5). L'ionisation étant principalement assurée par les électrons, c'est la température T_e qui intervient dans les équations.

L'abaissement du potentiel d'ionisation dû aux interactions entre la particule ionisée et les particules chargées du plasma a été négligé. De manière à valider cette approximation, nous allons évaluer la valeur de cet abaissement à l'aide de la relation donnée par :

$$\Delta I = \frac{(z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda_D} \quad \text{eq. 2.7}$$

où z est le degré d'ionisation de l'espèce considérée ($z = 0$ pour Al, $z = 1$ pour Al^+ , $z = 2$ pour Al^{2+} ...), ϵ_0 est la permittivité du vide. Dans cette équation, λ_D est la longueur de Debye, qui représente la longueur en deçà de laquelle l'électroneutralité n'est plus assurée dans le plasma. Cette grandeur caractéristique s'exprime par :

$$\lambda_D^2 = \frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \quad \text{eq. 2.8}$$

Pour une température électronique de 10 000 K, et une densité électronique de 10^{24} m^{-3} , on obtient en considérant l'ionisation de Al(I) : $\lambda_D \cong 10 \text{ nm}$ et $\Delta I = 0.4 \text{ eV}$, ce qui correspond à un abaissement inférieur à 7 % de l'énergie d'ionisation de Al(I).

Lorsque la température électronique augmente, la densité des particules chargées augmente, et la longue portée des interactions entre les particules tend à écarter le comportement du plasma de celui d'un gaz parfait. Cet effet se traduit par l'existence d'un terme d'abaissement de la pression totale, qui s'écrit :

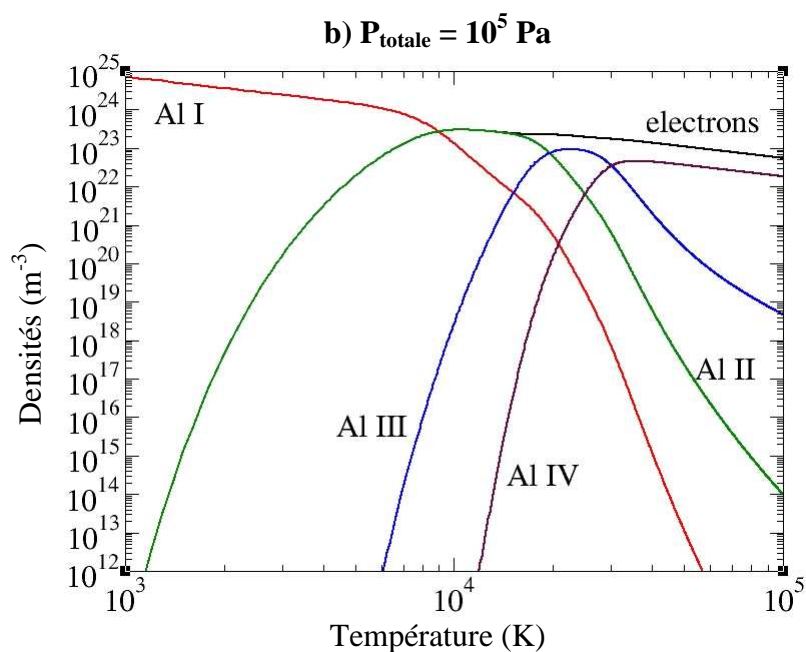
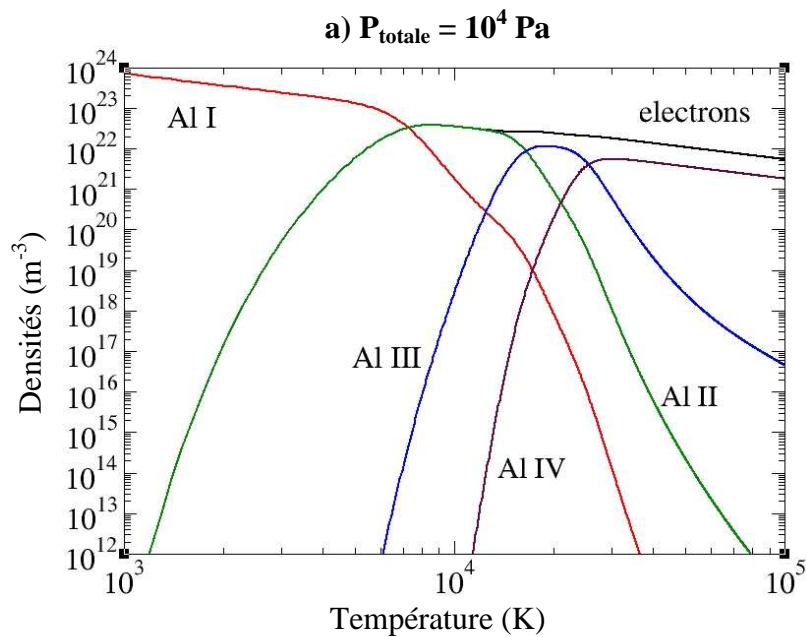
$$P_{\text{int}} = \frac{k T_e}{24\pi\lambda_D^3} \quad \text{eq. 2.9}$$

et qui vaut 5 000 Pa pour les mêmes valeurs de n_e et T_e que précédemment. Nous négligerons par la suite cet effet, car la pression totale de nos plasmas est proche de la pression atmosphérique.

Les fonctions de partition des espèces sont calculées à partir des états d'énergie et des poids statistiques de chaque niveau de Al, Al^+ , Al^{2+} , Al^{3+} . Ces valeurs sont issues de la base de données NIST [1].

Le système de cinq équations (2.2 à 2.6) à cinq inconnues est résolu par la méthode de Newton-Rapson. La composition d'un plasma d'aluminium pour différentes valeurs de la pression totale est donnée sur les trois figures suivantes.

Si l'on néglige la densité des espèces multichargées, et si l'on considère que le plasma est totalement ionisé (ce qui est le cas des plasmas que l'on étudie), on peut estimer la valeur de la pression totale à l'aide de la loi de Dalton (équation 2.1) : $p_{\text{Totale}} \approx 2n_e k T_e$. Dans nos conditions expérimentales, les températures mesurées sont comprises entre 20 000 et 5 000 K, et la densité électronique entre 10^{23} et 10^{24} m^{-3} (voir aussi la référence [2] où les conditions expérimentales sont semblables aux nôtres). On obtient alors des valeurs de la pression totale comprises entre 10^4 et 10^6 Pa.



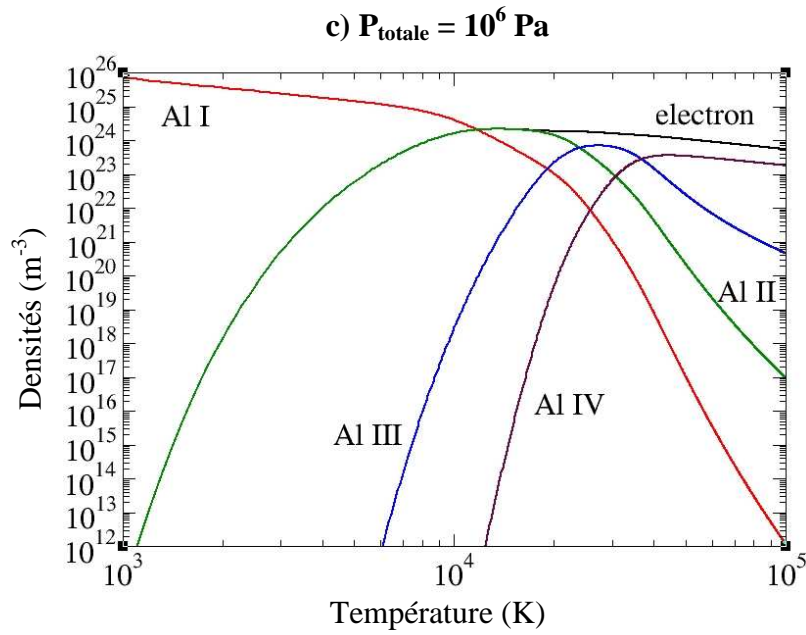


figure 2.1 : Evolution des densités des espèces pour des pressions totales égales à 10^4 , 10^5 et 10^6 Pascals

A partir des graphiques précédents, nous observons que lorsque la pression totale du mélange augmente, deux effets sont notables : d'une part, les concentrations de toutes les espèces augmentent, et d'autre part on remarque que l'augmentation de la densité électronique est plus lente.

Afin de mettre en évidence l'influence de la pression totale sur la valeur de la densité électronique, qui est l'espèce majoritaire dans les plasmas de LIPS, traçons la figure suivante :

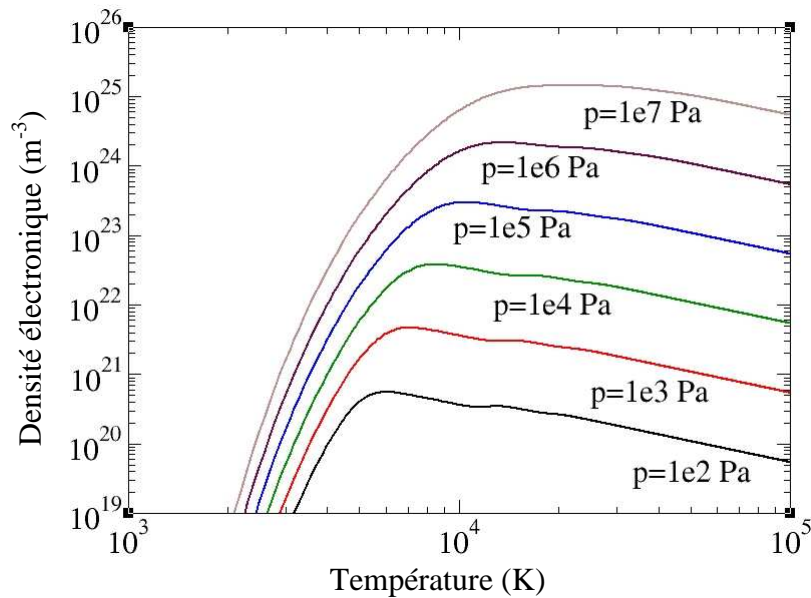


figure 2.2 : Densité électronique en fonction de la température du plasma pour différentes valeurs de la pression totale

2.1.b Influence de la présence de cuivre sur la composition du mélange

Avant de calculer la composition d'un mélange aluminium – air, nous allons calculer la composition d'un mélange aluminium – cuivre. En effet, les échantillons utilisés lors des expériences (voir chapitres 5 et 6) étaient composés d'aluminium à environ 95 %, de cuivre à 4 %, et de magnésium à moins de 1 %. Du fait des faibles potentiels d'ionisation des métaux, nous devons évaluer l'influence de la présence de la deuxième espèce majoritaire sur la densité électronique. L'évolution de la densité des espèces en fonction de la température pour un mélange aluminium – cuivre à la pression atmosphérique est représentée sur la figure suivante :

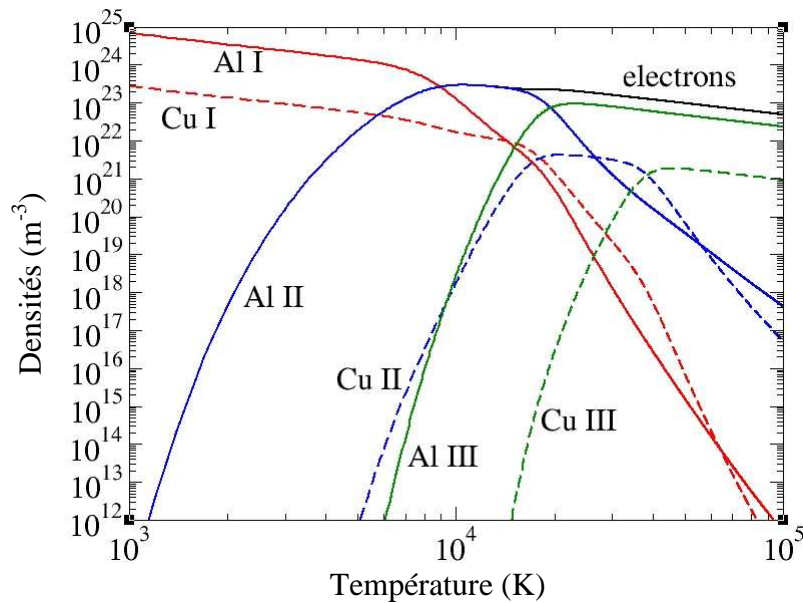


figure 2.3 : Mélange aluminium 96 % - cuivre 4 % à la pression atmosphérique

Dans les calculs, nous n'avons pas tenu compte de l'ion Al^{3+} , car les températures nécessaires à la création de cette espèce sont beaucoup plus élevées que celles rencontrées expérimentalement. En comparant la figure 2.1.b et la figure 2.3, nous observons que la présence d'une concentration de 4 % de cuivre dans l'échantillon ne modifie pas la valeur de la densité électronique.

Néanmoins, étant donné que la LIPS est une mesure locale, il se peut qu'en un point de la surface il y ait de fortes inhomogénéités, et que la surface ablatée contienne une concentration relative de cuivre élevée. Pour cette raison, nous allons représenter sur la figure suivante l'évolution de la densité électronique en fonction de la température pour différentes concentrations relative de cuivre (toujours à la pression atmosphérique) :

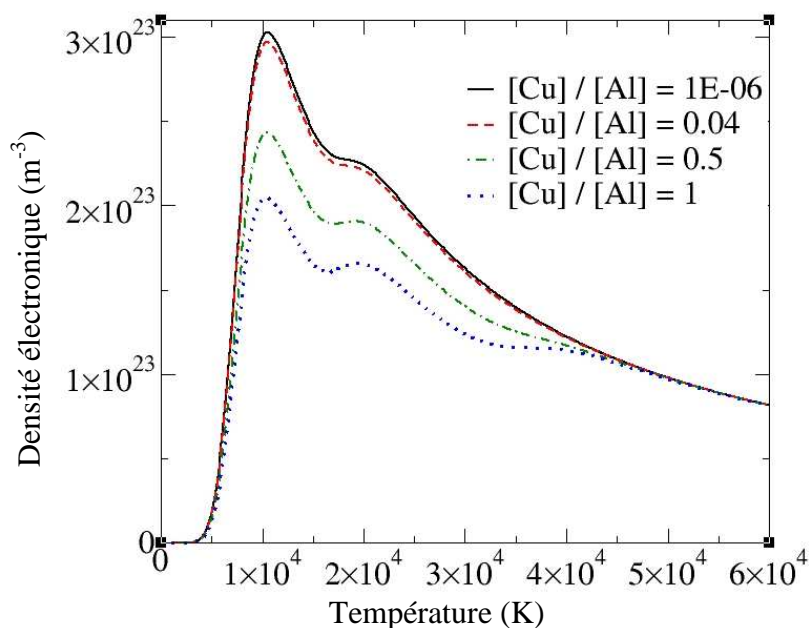


figure 2.4 : Influence de la présence de cuivre dans l'échantillon sur la densité électronique, la pression totale du mélange est de 10^5 Pascals

Sur la figure 2.4, on constate que lorsque la concentration relative de cuivre dans l'échantillon augmente d'un rapport 10^6 , la densité électronique diminue de 33 % à 10^4 K. En effet, lorsque les concentrations relatives des deux espèces sont égales, la densité électronique est plus faible car l'énergie d'ionisation du cuivre (7.23 eV) est supérieure à celle de l'aluminium (5.98 eV).

D'autre part on constate que l'évolution de la densité électronique pour des concentrations relatives de cuivre égales à 10^{-6} et 0.04 sont presque identiques : nous négligerons donc l'influence du cuivre sur la densité électronique par la suite.

Les calculs précédents nous ont permis de déterminer de manière quantitative les concentrations des espèces qui composent un plasma pour différentes valeurs de la pression totale du mélange. Nous allons maintenant calculer la composition d'un mélange aluminium – air. La présence de molécules dans ce type de plasma nous amène à introduire les différents modes de stockage d'énergie interne dans les molécules.

2.2 Calcul de la composition d'un mélange aluminium - air à l'équilibre thermodynamique complet

2.2.a Fonction de partition des molécules diatomiques

Dans les paragraphes qui suivent, nous donnons quelques notions de base utiles pour définir les états d'énergies internes des molécules. Pour plus de précisions à ce sujet, le lecteur pourra se reporter aux références [3-5].

Comme pour les états d'énergie interne des atomes, les niveaux d'énergie des molécules sont quantifiés. Une molécule diatomique possède deux modes de stockage de l'énergie interne supplémentaires : la rotation et la vibration. L'approximation de Born-

Oppenheimer permet de décomposer l'énergie interne d'une molécule en une somme de trois termes :

$$E_{\text{int}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad \text{eq. 2.10}$$

avec $E_{\text{el}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}$.

- **Niveaux d'énergie électronique :**

Plusieurs grandeurs physiques, auxquelles on associe des opérateurs sont nécessaires pour construire l'espace des états dans lequel seront définis les états stationnaires de la molécule. Ces grandeurs physiques forment un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC). Les états électroniques d'une molécule sont alors désignés par plusieurs nombres quantiques, chacun de ces nombres quantiques étant la valeur propre d'un opérateur de l'ECOC. Pour définir l'état d'énergie de la molécule, il est alors nécessaire de définir les grandeurs physiques suivantes :

- le moment cinétique orbital \vec{L} qui est la résultante de tous les moments cinétiques orbitaux associés au mouvement de chaque électron, et dont le module vaut :

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)}$$

La projection du moment cinétique \vec{L} sur l'axe internucléaire définit le vecteur $\vec{\Lambda}$, de module :

$$\Lambda = |M_L|$$

avec $M_L = -L, -L+1, \dots, 0, \dots, L-1, L$.

Les valeurs de $L = 0, 1, 2, \dots$ correspondent aux états électroniques notés $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

- le moment cinétique de spin \vec{S} , somme des moments cinétiques de spin des électrons de la molécule. Son module s'écrit :

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}$$

La projection de \vec{S} sur l'axe internucléaire est notée $\vec{\Sigma}$, et son module peut prendre toutes les valeurs :

$$\Sigma = M_S = -S, -S+1, \dots, 0, \dots, S-1, S$$

Pour $2S+1=1$, l'état est dit singulet, et pour $2S+1 \neq 1$, l'état est dit multiplet.

- le moment cinétique total est alors donné par :

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$$

et sa projection sur l'axe internucléaire est définie par le nombre quantique Ω qui peut prendre toutes les $2S+1$ valeurs entières et/ou demie entières comprises entre :

$$\Omega = |\Lambda - \Sigma|, \dots, |\Lambda + S|$$

L'état quantique d'une molécule est alors défini par la notation suivante : LETTRE $^{2S+1} \Lambda_{\text{symétrie}}^{\text{signe}}$. Où « LETTRE » désigne l'état d'énergie de la molécule : X pour l'état fondamental, puis A, B, ...

Ainsi, le terme E_{el} s'écrit : $E_{\text{el}} = E_0 + A \vec{\Sigma} \cdot \vec{\Lambda}$ où A est une constante qui caractérise l'efficacité du couplage spin-orbite.

- **Niveaux d'énergie de vibration :**

Les atomes d'une molécule diatomique vibrent autour de leur position d'équilibre. En première approximation, la quantification des niveaux vibrationnels est effectuée par le modèle de l'oscillateur harmonique dont l'énergie s'exprime par la relation suivante :

$$E_{\text{vib}} = h\nu(v + 1/2)$$

où v est le nombre quantique de vibration, et ν la fréquence de vibration définie par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec k , la constante de raideur de la liaison chimique et μ la masse réduite :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

L'approximation de la quantification de l'énergie de vibration des molécules par modèle de l'oscillateur harmonique est justifiée pour les petits nombres quantiques de vibration. De manière plus générale, l'énergie de vibration est quantifiée selon le modèle de l'oscillateur anharmonique :

$$G_e(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 - \omega_e z_e(v + 1/2)^4 + \dots \quad \text{eq. 2.11}$$

où $G_e(v)$ représente le terme spectral de vibration exprimé en cm^{-1} , tel que $E_{\text{vib}} = hcG_e(v)$. Les constantes spectroscopiques du développement 2.11 sont telles que :

$$\omega_e \gg |\omega_e x_e| \gg |\omega_e y_e| \gg |\omega_e z_e| \dots$$

- **Niveaux d'énergie de rotation :**

Une molécule diatomique possède un troisième mode de stockage de l'énergie interne : la rotation. Le modèle du rotateur rigide conduit à l'expression de la quantification de l'énergie en fonction du nombre quantique de rotation J :

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

où h est la constante de Planck, et $I = \mu r^2$ le moment d'inertie. La molécule étant étirée lors de sa rotation, il faut tenir compte de la distorsion centrifuge, ce qui conduit à exprimer l'énergie de rotation comme un développement en $J(J+1)$. De plus, du fait du couplage entre la rotation et la vibration, chaque coefficient de ce développement dépend du nombre quantique de vibration v :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad \text{eq. 2.12}$$

où $F_v(J)$ est le terme spectral de rotation exprimé en cm^{-1} tel que : $E_{\text{rot}} = hcF_v(J)$, et :

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e (v + 1/2) \\ D_v &= D_e + \beta_e (v + 1/2) \end{aligned}$$

où B_e , D_e , α_e et β_e sont des constantes spectroscopiques données par Herzberg [3].

Les termes d'énergie interne des molécules diatomiques que nous venons de définir, permettent d'exprimer la fonction de partition de la manière suivante :

$$\begin{aligned} Z_{\text{totale}} &= Z_{\text{élec}}(T_e) Z_{\text{vib}}(T_{\text{vib}}) Z_{\text{rot}}(T_{\text{rot}}) \\ Z_{\text{totale}} &= \sum_e g_e \exp\left(-\frac{hcE_{el}}{kT_e}\right) \sum_{v=0}^{v_{\text{max}}(e)} \exp\left(-\frac{hcG_e(v)}{kT_{\text{vib}}}\right) \sum_{J=0}^{J_{\text{max}}(v)} \frac{(2J+1)}{\sigma} \exp\left(-\frac{hcF_v(J)}{kT_{\text{rot}}}\right) \quad \text{eq. 2.13} \end{aligned}$$

où g_e est le poids statistique du niveau électronique e , égal à $2S+1$ pour les états Σ , et $2(2S+1)$ pour les autres états (Π , Δ , Φ ...). σ est le facteur de symétrie égal à l'unité pour les molécules hétéronucléaires, et 2 pour les molécules homonucléaires. T_e est la température électronique, T_{vib} est la température de vibration, et T_{rot} est la température de rotation. On considère que les collisions électroniques établissent l'équilibre de vibration. Par ailleurs, la température de rotation est couplée à la température cinétique des lourds (notée T_l). Ainsi, on aura : $T_e = T_{\text{vib}}$; $T_{\text{rot}} = T_l$ avec $T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}}$.

Tous les états d'énergie électronique des molécules sont pris en compte dans le calcul des fonctions de partition. En ce qui concerne les états d'énergie de vibration, la somme est effectuée de $v = 0$ à $v = v_{\text{max}}(e)$ pour un état électronique donné, $v_{\text{max}}(e)$ étant déterminé à partir de l'égalité : $G_e(v) = D_e'$ où D_e' est l'énergie de dissociation de la molécule dans l'état e .

$J_{\text{max}}(v)$ est le nombre quantique de rotation maximal du niveau de vibration v . Il est déterminé par la méthode des potentiels moléculaires effectifs. L'énergie potentielle de la molécule peut s'écrire comme la somme de l'énergie potentielle de la molécule non-tournante (potentiel de Morse) et de l'énergie de rotation :

$$U(r, J) = D_e' (1 - \exp(-2\beta(r - r_e)/r_e))^2 + \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1) \quad \text{eq. 2.14}$$

Dans cette expression, D_e' représente la profondeur du puits de potentiel, r est la distance entre les noyaux, r_e leur distance à l'équilibre. Lorsque J augmente, le puits de potentiel de la fonction $U(r, J)$ diminue jusqu'à disparaître. J_{max} est donc la valeur pour laquelle la molécule se dissocie par rotation. Un exemple d'évolution des courbes de potentiel d'interaction des atomes de la molécule diatomique CN en fonction du nombre quantique J est donné sur la figure ci-dessous (d'après André [5]) :

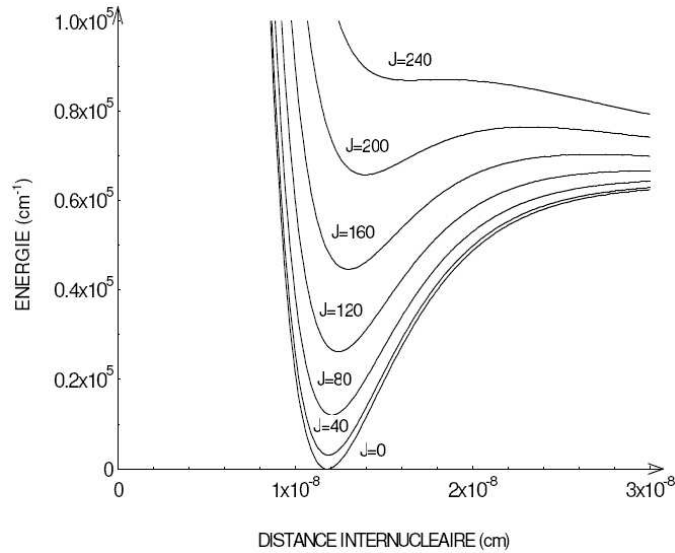


figure 2.5 : Courbes de potentiel $U(r, J)$ (équation 2.14) pour différents nombre quantiques de rotation de l'état $X^2\Sigma^+$ du radical CN, d'après André [5]

Dans l'exemple ci-dessus, on constate que le radical CN, dans son état électronique et vibrationnel fondamental sera dissocié par rotation pour une valeur de $J_{\max} = 240$.

Les fonctions de partition des molécules diatomiques sont nécessaires pour le calcul de la composition du plasma à l'équilibre car elles interviennent dans le calcul de l'équilibre de dissociation (équation de Guldberg et Waage) comme nous allons le voir dans le paragraphe qui suit.

2.2.b Calcul de la composition du mélange aluminium – air

Le mélange est composé :

- d'espèces atomiques : Al, Al⁺, Al²⁺, O, O⁺, O²⁺, N, N⁺, N²⁺
- de molécules diatomiques : N₂, O₂, AlO, NO, O₂⁺, N₂⁺, NO⁺
- d'électrons

Les densités des espèces du mélange sont reliées entre elles par les équations de Dalton, Saha, Guldberg et Waage, et par la condition d'électronneutralité.

L'équilibre d'ionisation est donné par la relation de Saha qui sous sa forme générale s'écrit :

$$\frac{n_e n_{A^{Z+1}}}{n_{A^Z}} = 2 \frac{Z_{A^{Z+1}}(T_e)}{Z_{A^Z}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{A^Z}}{k T_e} \right) \quad \text{eq. 2.15}$$

où A est l'espèce considérée et Z son degré d'ionisation (Z=1 pour A, Z=2 pour A⁺...).

En ce qui concerne l'ionisation des molécules diatomiques, cette relation s'écrit :

$$\frac{n_e n_{AB^+}}{n_{AB}} = 2 \frac{Z_{AB^+}(T_e)}{Z_{AB}(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{AB}}{k T_e} \right) \quad \text{eq. 2.16}$$

où I_{AB} est l'énergie d'ionisation de la molécule AB .

L'équilibre de dissociation est défini par la relation de Guldberg et Waage :

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Z_A(T_e) Z_B(T_e)}{Z_{AB}(T_e)} \left(\frac{2\pi\mu_{AB} k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{D_{AB}}{k T_e}\right) \quad \text{eq. 2.17}$$

où μ_{AB} est la masse réduite de la molécule AB , D_{AB} est l'énergie de dissociation de la molécule AB . Nous avons considéré que seules les collisions électroniques étaient responsables de la dissociation et de l'ionisation des molécules, c'est pourquoi la température électronique intervient dans les exponentielles des équations 2.15, 2.16, 2.17.

Deux équations supplémentaires sont à intégrer dans le calcul, elles définissent les concentrations relatives des espèces :

$$X_1 = \frac{[N] + [N^+] + [N^{2+}] + 2[N_2] + 2[N_2^+] + [NO] + [NO^+]}{[Al] + [Al^+] + [Al^{2+}] + [AlO]} \quad \text{eq. 2.18}$$

$$X_2 = \frac{[N] + [N^+] + [N^{2+}] + 2[N_2] + 2[N_2^+] + [NO] + [NO^+]}{[O] + [O^+] + [O^{2+}] + [AlO] + 2[O_2] + 2[O_2^+] + [NO] + [NO^+]} \quad \text{eq. 2.19}$$

X_1 étant un paramètre d'entrée du programme que l'on pourra ajuster (notamment en fonction de la pression résiduelle d'air dans l'enceinte où se produit l'expérience d'ablation laser). X_2 étant fixé à 3.76 (proportion d'azote par rapport à l'oxygène dans l'air ambiant).

Les fonctions de partition des atomes sont calculées comme précédemment à partir des données du NIST [1], et les fonctions de partition des molécules sont calculées à partir de l'équation 2.13 en considérant les données de Herzberg [3].

La figure 2.6 représente le calcul à l'équilibre d'un mélange aluminium – air. La pression totale du mélange est la pression atmosphérique. Nous avons supposé que la concentration relative azote – aluminium (soit X_1) était égale à l'unité, de plus, le rapport entre la température des électrons et celle des lourds, noté $r = T_1 / T_e$ dans la suite de ce chapitre, est fixé à l'unité.

On constate sur la figure 2.6 que c'est la molécule AlO qui fournit les premiers atomes d'oxygène en se dissociant. Ce comportement est dû à la valeur élevée de la fonction de partition de AlO et de la valeur du rapport X_1 . C'est donc la dissociation de cette molécule qui impose l'évolution de la densité de l'oxygène atomique.

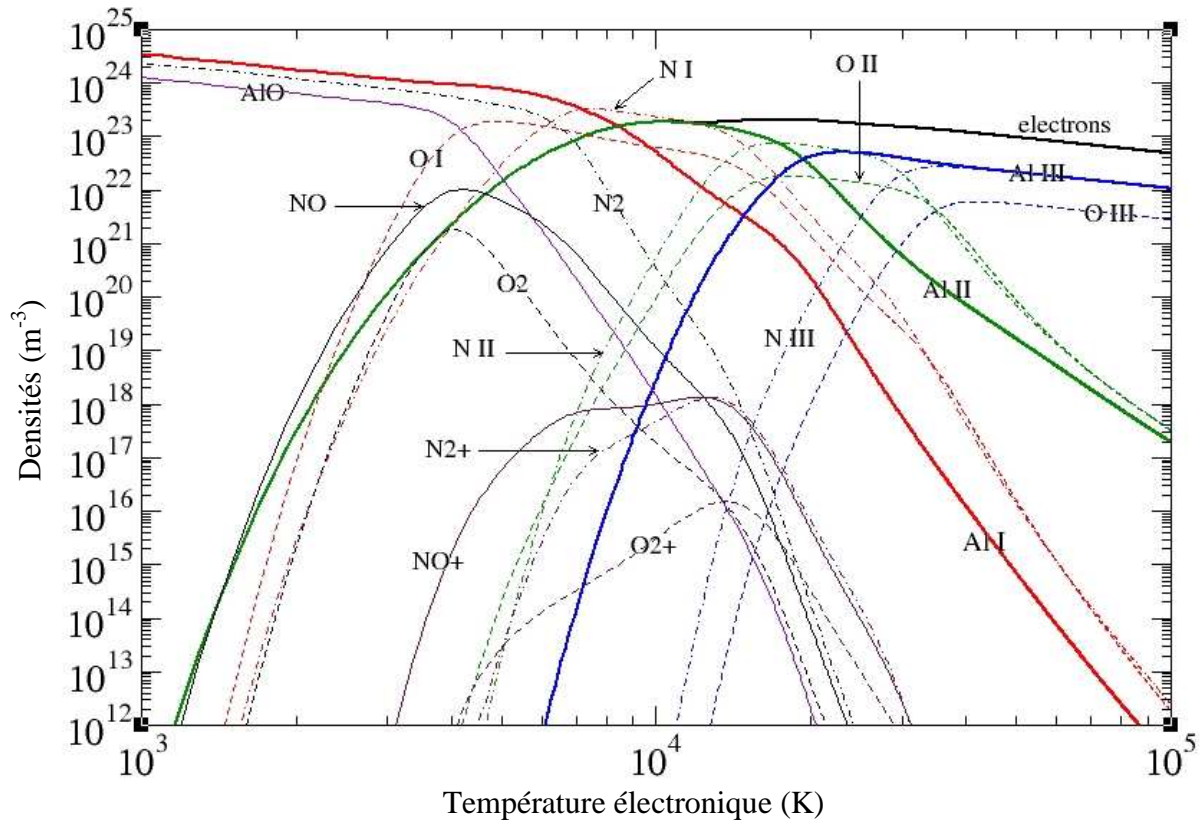


figure 2.6 : Mélange aluminium - air à l'équilibre, $P_{totale} = 1\text{atm}$, $X_1 = 1$, $r = 1$

La formation d'AIO va modifier les valeurs des densités d'oxygène et d'aluminium de manière d'autant plus significative que X_1 est élevé. Nous allons dans les figures qui suivent tracer l'évolution de la concentration des électrons et de la concentration d'aluminium pour différentes valeurs du rapport X_1 .

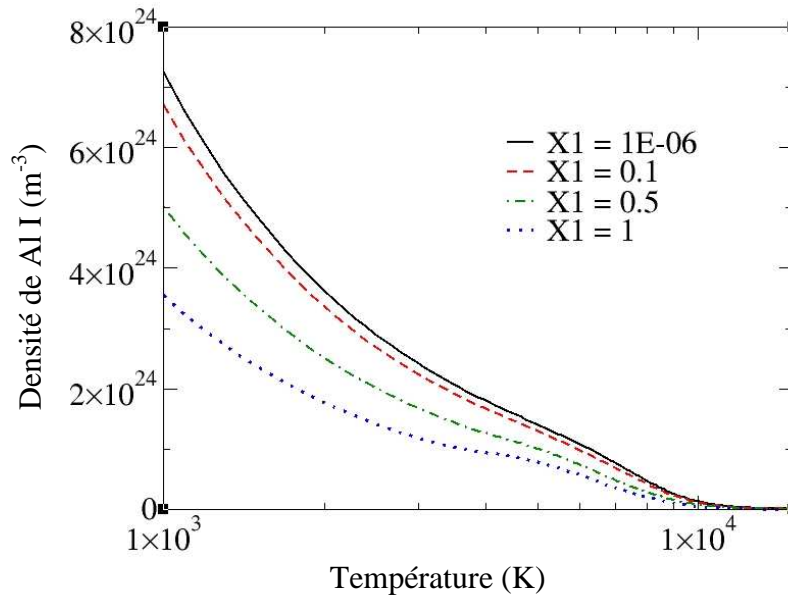


figure 2.7 : Influence de la concentration relative d'air dans le mélange sur la densité de Al(I), $P_{totale} = 1\text{atm}$, $r = 1$

Le calcul représenté sur la figure 2.7 a été effectué dans les mêmes conditions que pour la figure 2.6 : $P_{\text{totale}} = 1 \text{ atm}$ et $T_e = T_l$. Lorsque la concentration relative d'air (c'est à dire X_I) augmente, la fabrication de AlO est favorisée, ce qui implique une diminution de la densité d'aluminium dans le mélange. Cet effet est remarquable pour des températures inférieures à 5 000 K. Néanmoins, on constate que lorsque le rapport X_I est égal à l'unité, la densité d'Al(I) diminue de 63 % à 10 000 K par rapport à la situation où la concentration d'air est négligeable dans le mélange.

La présence d'air dans le mélange a aussi une influence sur la densité électronique. Ainsi, nous avons tracé sur la figure 2.8 l'évolution en fonction de la température de la densité électronique pour différentes valeurs du rapport X_I (toujours pour $P_{\text{totale}} = 1 \text{ atm}$, et $T_e = T_l$).

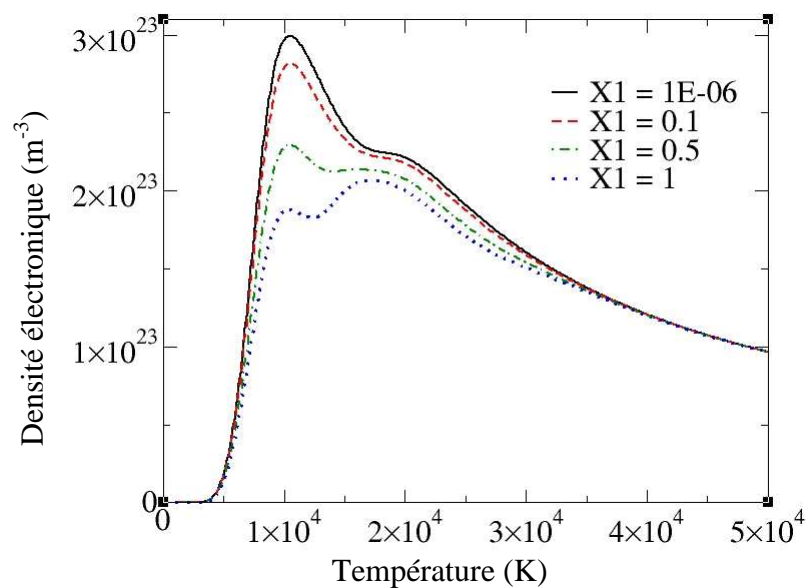


figure 2.8 : Influence de la concentration relative d'air dans le mélange sur la densité électronique, $P_{\text{totale}} = 1 \text{ atm}$, $r = 1$

Nous constatons que lorsque la concentration relative d'air dans le mélange augmente, la densité électronique diminue pour des températures comprises entre 8 000 et 30 000 K. Cet effet est dû à la présence d'azote et d'oxygène, qui ont des énergies d'ionisation supérieures à celles de l'aluminium. Ainsi, à 10 000 K, la densité électronique diminue de 7 % lorsque le rapport X_I passe de 10^{-6} à 0.1, et de 40 % lorsque X_I passe de 10^{-6} à l'unité.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, il peut exister un certain déséquilibre entre la température cinétique des particules lourdes (T_l), et la température cinétique des électrons (T_e). Ainsi, ce rapport de températures peut avoir une influence sur les densités calculées.

Nous avons effectué le calcul des concentrations pour des rapports entre la température des lourds et la température électronique valant : $r = T_l / T_e = 1 ; 0.75$ et 0.5 .

Sur les figures suivantes, l'influence du déséquilibre thermique a été étudié pour les espèces Al(I), N(I), AlO et N_2 .

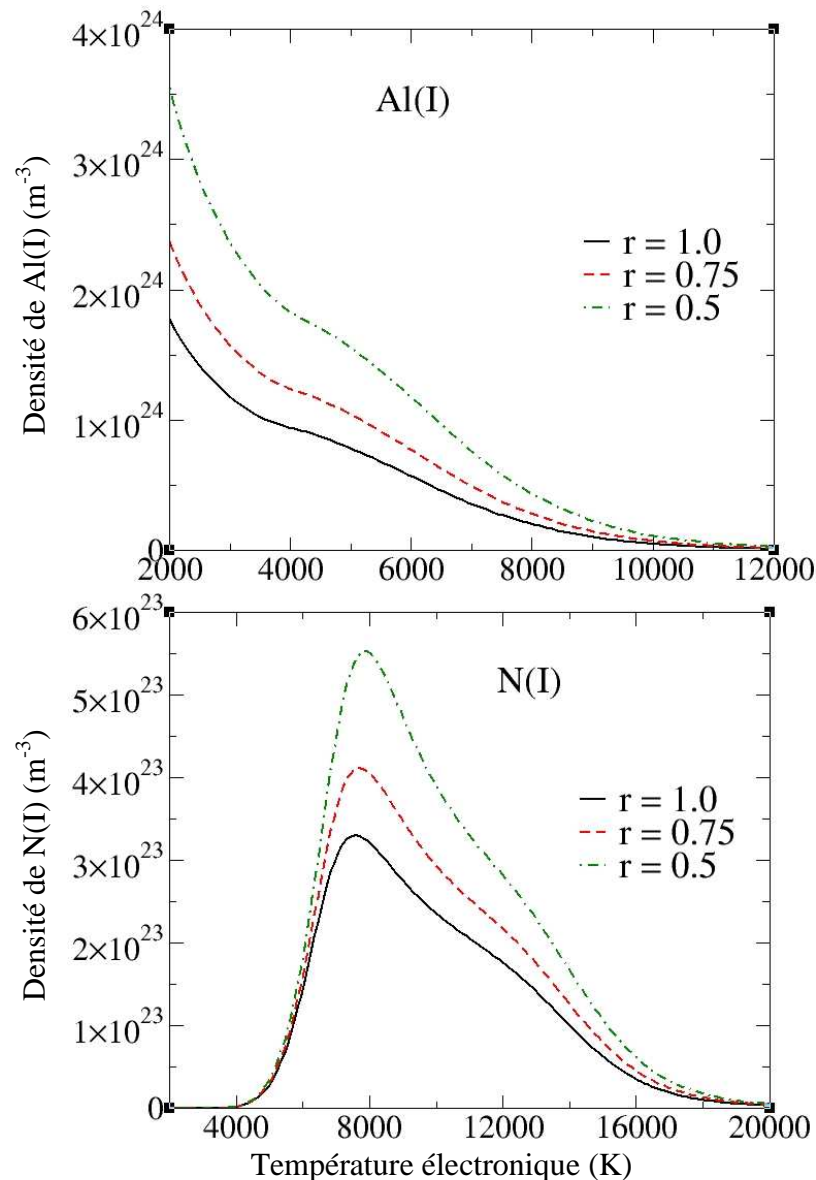


figure 2.9 : Influence du déséquilibre thermique sur les espèces atomiques $Al(I)$ et $N(I)$, $P_{totale} = 1 \text{ atm}$, $X_1 = 1$

On constate sur la figure 2.9 que la diminution de la température cinétique des particules lourdes implique une augmentation de leur densité (pour une pression du mélange donnée). Aussi, nous constatons que le déséquilibre thermique n'a d'influence sur les densités des espèces que pour des températures (électroniques) inférieures à 10 000 K. En effet, dans les équations 2.15 ; 2.16 et 2.17, c'est la température électronique T_e qui est présente dans les termes en exponentiels, le terme $(T_1)^{3/2}$ ayant moins d'importance dès que T_e augmente. Ainsi, pour l'aluminium atomique, on observe une augmentation d'un facteur 1.4 à 10 000 K lorsque le rapport r diminue de 1 à 0.5. Pour l'azote atomique, l'augmentation relative est de 66 % à 10 000 K.

Nous avons réalisé les mêmes calculs pour les densités de AlO et N_2 . Les résultats sont représentés en figure 2.10 :

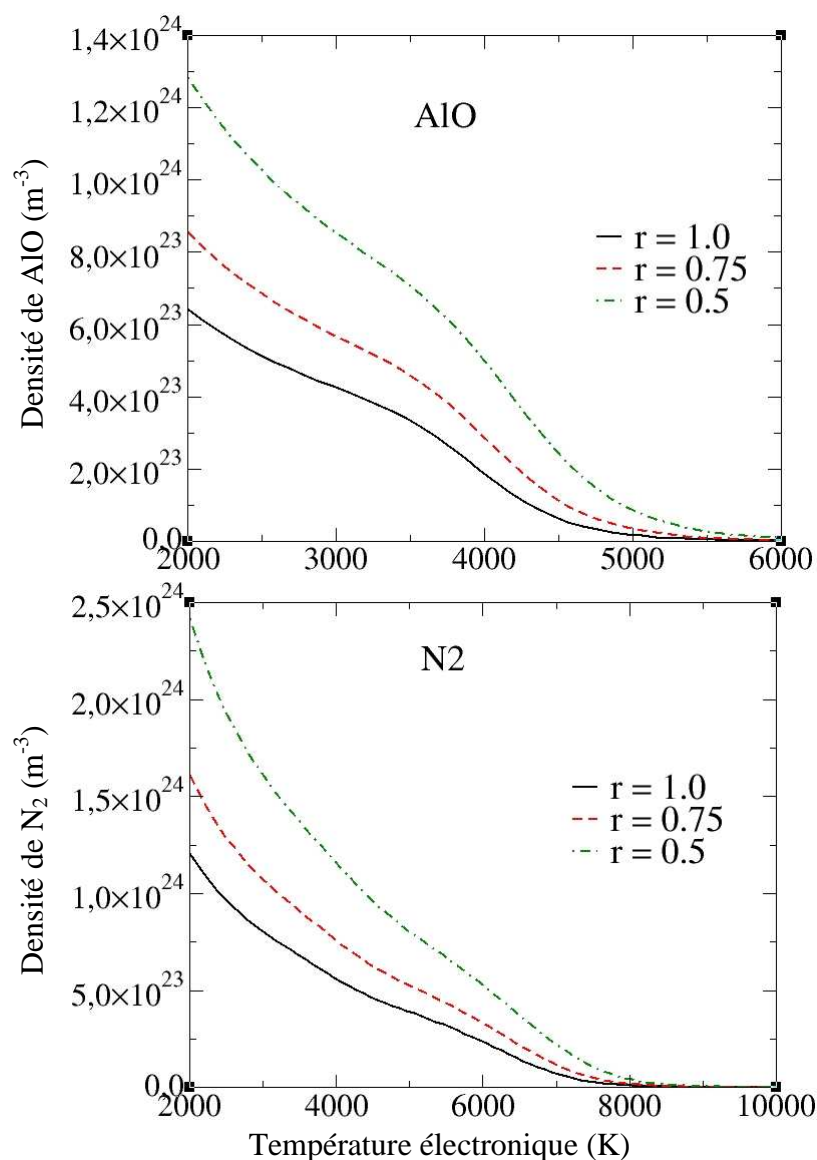


figure 2.10 : Influence du déséquilibre thermique sur les espèces moléculaires AlO et N₂

Sur la figure 2.10 on peut constater que l'influence du déséquilibre est plus importante pour les espèces moléculaires que pour les espèces atomiques. En effet, à 6 000 K, la densité de AlO augmente d'un facteur 6 à 6 000 K lorsque r diminue de 1 à 0.5 ; la densité du diazote augmente d'un facteur 2 dans les mêmes conditions.

Les calculs précédents nous seront d'une grande utilité pour l'interprétation des résultats expérimentaux (voir chapitres 5 et 6). En effet, nous pourrons comparer les valeurs des densités déterminées expérimentalement à celles prévues lorsque le mélange est à l'équilibre thermodynamique.

De plus nous avons introduit dans le paragraphe précédent les notations et les grandeurs utilisées pour caractériser la structure rotationnelle, vibrationnelle et électronique des molécules diatomiques. Cette description des états d'énergie rovibrationnels va nous permettre de simuler les spectres d'émission de AlO que nous avons observés dans nos expériences.

2.3 Spectre synthétique en émission du radical AIO

Historiquement, les astrophysiciens se sont intéressés les premiers à cette molécule ; en effet, la présence de AIO dans les couches supérieures de l'atmosphère terrestre permet d'en déterminer la température en analysant les spectres d'absorption [6]. Depuis, cette molécule a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux dans le but de déterminer les valeurs des constantes moléculaires (définies au paragraphe 1.2.a.)

Dans un premier temps, nous allons décrire la structure des raies rotationnelles d'une molécule diatomique, puis nous donnerons les résultats du spectre synthétique obtenu.

2.3.a Spectre rovibrationnel d'une molécule diatomique

Dans le paragraphe 2.2.a, nous avons défini les différents moments cinétiques de la molécule. Il existe plusieurs façons de caractériser l'interaction entre ces moments cinétiques [4] :

- Cas (a) de Hund : lorsque les molécules ont une faible vitesse de rotation, le mouvement des noyaux et celui des électrons sont peu liés, de même, le couplage spin-orbite est très faible. En revanche, le moment cinétique orbital \vec{L} et le moment cinétique de spin \vec{S} sont couplés au champ électrostatique créé par les deux noyaux, de ce fait, ils sont en précession rapide autour de l'axe internucléaire. Les projections de ces deux moments cinétiques sur l'axe internucléaire (définies au paragraphe 2.2.a) sont couplées et définissent le vecteur :

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$$

avec $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$

Le moment cinétique total \vec{J} est alors :

$$\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{N},$$

où \vec{N} est le moment cinétique associé à la rotation des noyaux. \vec{J} peut prendre les valeurs suivantes :

$$J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots$$

- Cas (b) de Hund : c'est le cas des états Σ . Il s'applique aux molécules légères ayant une grande vitesse de rotation. Le moment cinétique orbital \vec{L} est couplé avec le moment cinétique associé à la rotation des noyaux pour définir le vecteur :

$$\vec{K} = \vec{\Lambda} + \vec{N}$$

qui peut prendre les valeurs suivantes :

$$K = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots$$

Ainsi, le moment cinétique total défini par :

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$$

peut prendre les $2S+1$ valeurs suivantes :

$$J = K-S, \dots, K+S$$

D'autres cas de couplage existent, mais pour les transitions de AIO étudiées, seul le cas (b) de Hund nous intéresse.

Lorsque $\Lambda \neq 0$, (états Π , Δ , Φ ...) les états qui ont la même valeur de $|M_L|$ ont la même énergie. La rotation de la molécule lève cette dégénérescence qui conduit au dédoublement Λ . Ainsi, à chaque état quantique repéré par le nombre quantique J correspond deux niveaux d'énergie notés e et f . Cet effet est d'autant plus important que J est élevé, c'est à dire que la molécule tourne rapidement.

Les molécules diatomiques sont aussi caractérisées par des propriétés de symétrie, qui conditionnent les grandeurs physiques attachées à la molécule : probabilité de transition radiative, niveaux d'énergie... Ainsi, on retiendra deux propriétés de symétrie nécessaires à la caractérisation des états d'énergie des molécules diatomiques :

- Symétrie par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire : un état est + si elle est symétrique par rapport à ce plan, - dans le cas contraire.
- Permutation des noyaux pour une molécule homonucléaire : la symétrie (l'antisymétrie) par rapport à cette transformation est notée g : gerade (u : ungerade).

En ce qui concerne les états Σ des molécules hétéronucléaires, un état $\Sigma^{+/-}$ est un état dont les niveaux de rotation pairs sont positifs (négatifs) et les niveaux de rotation impairs sont négatifs (positifs).

Pour les états Π , Δ , Φ ... les niveaux de rotation sont doublés (dédoublement Λ). Ainsi, pour un niveau de rotation donné, une des composantes Λ est positive, et l'autre négative, et la situation s'inverse pour le niveau de rotation suivant.

Après avoir défini les modes de couplage ainsi que les propriétés de symétrie relatives aux différents états électroniques d'une molécule diatomique, nous allons énoncer les règles de sélection, l'expression des populations des niveaux rovibroniques, ainsi que les grandeurs qui définissent les probabilités de transition radiative.

- règles de transitions électroniques générales :

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ sauf la transition } J = 0 \leftrightarrow J = 0 \text{ qui est interdite}$$
- règles de transitions pour le cas (a) de Hund :

$$\Delta\Sigma = 0$$

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1, \text{ les transitions } \Delta J = 0 \text{ sont interdites pour } \Delta\Omega = 0$$
- règles de transition pour le cas (b) de Hund :

$$\Delta K = 0, \pm 1,$$

sauf pour les transitions $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ où $\Delta K = \pm 1$
- règles pour les états Σ^+ et Σ^- :

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$$

$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

toutes les transitions $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ sont permises

- règles concernant le dédoublement Λ :

Les transitions ne sont permises qu'entre les niveaux positifs et négatifs (+ \leftrightarrow -)

$$\begin{aligned} \Delta J &= \pm 1 & e &\leftrightarrow f \\ \Delta J &= 0 & e &\leftrightarrow e, f \leftrightarrow f \end{aligned}$$

Au paragraphe 2.2.a, nous avons défini les fonctions de partition relatives à chaque degré de liberté de la molécule. Nous allons nous servir de ces résultats pour déterminer l'expression des populations des états rovibrationnels entre lesquels s'effectuent les transitions radiatives.

Nous devons donc exprimer la population de l'état sous-rotationnel J . En reprenant la même nomenclature que dans [4], pour le cas (b) de Hund, le rapport entre le nombre de molécules dans l'état sous-rotationnel J , de l'état rotationnel K , de l'état vibrationnel ν , appartenant à l'état électronique e ayant une parité p et le nombre de molécules totales s'écrit :

$$\frac{N(e, \nu, K, J, p)}{N} = \frac{g_e \exp\left(-\frac{hcE_{el}}{kT_e}\right) \exp\left(-\frac{hcG_e(\nu)}{kT_{vib}}\right) (2K+1) \exp\left(-\frac{hcF_v(K)}{kT_{rot}}\right) \frac{2J+1}{Z_{sous-rot}} \Phi}{Z_{elec} Z_{vib} Z_{rot}} \quad \text{eq. 2.20}$$

où $\Phi = 1/2$ pour les molécules hétéronucléaires. Z_{elec} , Z_{vib} , Z_{rot} sont les fonctions de partition définies au paragraphe 2.2.a, et $Z_{sous-rot}$ est telle que :

$$Z_{sous-rot} = \sum_{J=K-S}^{J=K+S} 2J+1 = (2S+1)(2K+1)$$

Dans le paragraphe 1.2.c du chapitre 1, nous avons introduit les coefficients d'Einstein qui représentent la probabilité de transition radiative. L'expression du coefficient d'émission spontanée s'exprime en fonction du moment dipolaire électrique:

$$A_{ul} = \frac{64\pi^4}{3h} \left(\frac{\nu}{c}\right)^3 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|R_{ul}|^2}{g_u} \quad \text{eq. 2.21}$$

avec $|R_{ul}| = \langle \Psi_u | \vec{p} | \Psi_l \rangle$, le moment de transition, et \vec{p} est le moment dipolaire (voir paragraphe 1.2.c du chapitre 1) associé au déplacement de l'électron qui induit le rayonnement.

Ce moment de transition peut s'exprimer comme un produit de trois probabilités de transition :

$$|R_{ul}| = |R_e(\bar{r}_{\nu'\nu''})|^2 q_{\nu'\nu''} S_{JJ''} \quad \text{eq. 2.22}$$

$|R_e(\bar{r}_{\nu'\nu''})|^2$ est le moment de transition électronique, où $\bar{r}_{\nu'\nu''}$ est une distance internucléaire moyenne appelée r-centroïde. $q_{\nu'\nu''}$ est le facteur de Franck-Condon égal à l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde associées aux deux états de vibration impliqués lors de la transition. De nombreux travaux ont été réalisés pour déterminer de façon théorique ou semi-empirique les valeurs de ces grandeurs pour la molécule AlO [7-10].

$S_{J,J'}$ est le facteur de Höln-London de la transition et représente la probabilité de transition purement rotationnelle. Les facteurs de Höln-London dépendent de la configuration de l'état électronique de la molécule ainsi que des nombres quantiques de rotation impliqués dans la transition.

Les considérations générales précédentes peuvent maintenant être appliquées au cas du radical de monoxyde d'aluminium.

2.3.b Spectre synthétique de AlO : système bleu - vert

Cette molécule est systématiquement observée lors de l'ablation d'une cible d'aluminium dans une atmosphère contenant de l'oxygène, à condition néanmoins que la pression dans l'enceinte soit suffisante. Hermann et al. [11] ont observé l'émission de ce radical (transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) lors d'une expérience d'ablation laser dans une atmosphère de O_2 à 70 Pa. Launila et al. [12] ont enregistré des bandes autour de $2 \mu\text{m}$ (transition $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$) par spectroscopie par transformée de Fourier. Dors et al. [13] ont simulé les spectres de AlO obtenus par LIPS sur de l'alumine. D'un point de vue théorique, la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ a été étudiée par Partridge et al. [14] en tenant compte des effets d'auto-absorption observés par exemple dans les expériences de Linton et Nicholls [15].

Le système de AlO observé correspond aux transitions rotationnelles entre le niveau $B^2\Sigma^+$ et le niveau fondamental $X^2\Sigma^+$, indiqués sur la figure suivante, qui représente les courbes de potentiel d'interaction entre Al et O calculées par Zénouda et al. [16] :

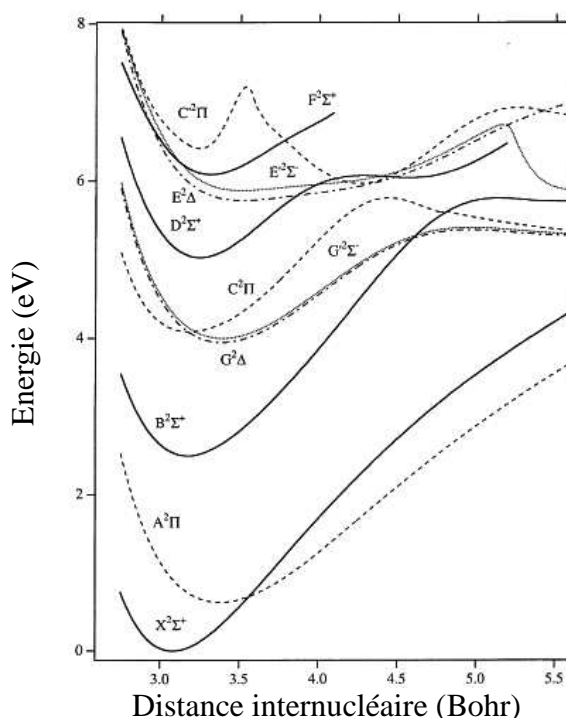


figure 2.11 : Courbes de potentiel de la molécule AlO, d'après Zénouda et al. [16]

Les états électroniques impliqués dans le système bleu – vert de AlO appartiennent au cas du couplage (b) de Hund. Chaque niveau de rotation K , compte tenu du spin S , est dédoublé en

deux sous-niveaux $J = K + 1/2$ (sous-niveau 1) et $J = K - 1/2$ (sous-niveau 2). Les expressions de l'énergie de ces deux sous-niveaux sont données par les équations 2.23 et 2.24 :

$$F_1(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 + \gamma K/2 ; \text{ pour } J = K+1/2 \quad \text{eq. 2.23}$$

$$F_2(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 - \gamma (K+1)/2 ; \text{ pour } J = K-1/2 \quad \text{eq. 2.24}$$

La constante γ est appelée constante de dédoublement. Pour nos simulations, sa valeur a été tirée des travaux de Mahieu et al. [17-18] :

état \ v	0	1	2	3
$X^2\Sigma^+$	0.0049	0.0061	0.0060	0.0085
$B^2\Sigma^+$	-0.0075	-0.0069	-0.0074	-0.0076
$D^2\Sigma^+$	0.0060	0.0049	0.0049	

tableau 2.1 : Constante de dédoublement γ (cm^{-1}) pour différentes valeurs du nombre quantique de vibration v, d'après Mahieu et al. [18]

Les constantes spectroscopiques B_v et D_v sont calculées à partir des données de Herzberg [3], rappelées dans le tableau ci-dessous :

état	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	$D_e \times 10^{-6}$
$X^2\Sigma^+$	0.0	979.23	6.97	0.6413	0.0058	1.08
$B^2\Sigma^+$	20688.95	870.05	3.52	0.6040	0.0044	1.16
$D^2\Sigma^+$	33079	856	6.0			

tableau 2.2 : Valeurs des constantes spectroscopiques (en cm^{-1}) des premiers états électroniques de AlO, d'après Herzberg [3]

Du fait des règles de transition : $\Delta J = 0 ; \pm 1$ et $\Delta K = \pm 1$, chaque bande est composée d'une branche P ($\Delta K = -1$) et d'une branche R ($\Delta K = +1$). De plus, du fait du dédoublement de chaque niveau de rotation, chaque raie va être formée de trois composantes : $P_1, P_2, {}^P Q_{12}$ pour la raie P ; et $R_1, R_2, {}^R Q_{21}$ pour la raie R .

Définissons σ_0 comme étant l'origine de la bande considérée :

$$\sigma_0 = T_e' - T_e'' + G'(v') - G''(v''). \quad \text{eq. 2.25}$$

Les nombres d'onde de chaque composante spectrale que nous venons de définir s'écrivent :

Pour la branche P :

$$\begin{aligned} P_1(K) &= \sigma_0 + F_1'(K-1) - F_1''(K) \\ P_2(K) &= \sigma_0 + F_2'(K-1) - F_2''(K) \\ {}^P Q_{12}(K) &= \sigma_0 + F_1'(K-1) - F_2''(K) \end{aligned} \quad \text{eq. 2.26}$$

Pour la branche R :

$$\begin{aligned}
 R_1(K) &= \sigma_0 + F_1'(K+1) - F_1''(K) \\
 R_2(K) &= \sigma_0 + F_2'(K+1) - F_2''(K) \\
 {}^R Q_{21}(K) &= \sigma_0 + F_2'(K+1) - F_1''(K)
 \end{aligned}
 \tag{eq. 2.27}$$

Ces composantes rotationnelles peuvent être représentées sur le diagramme suivant (d'après G. Best [6]) :

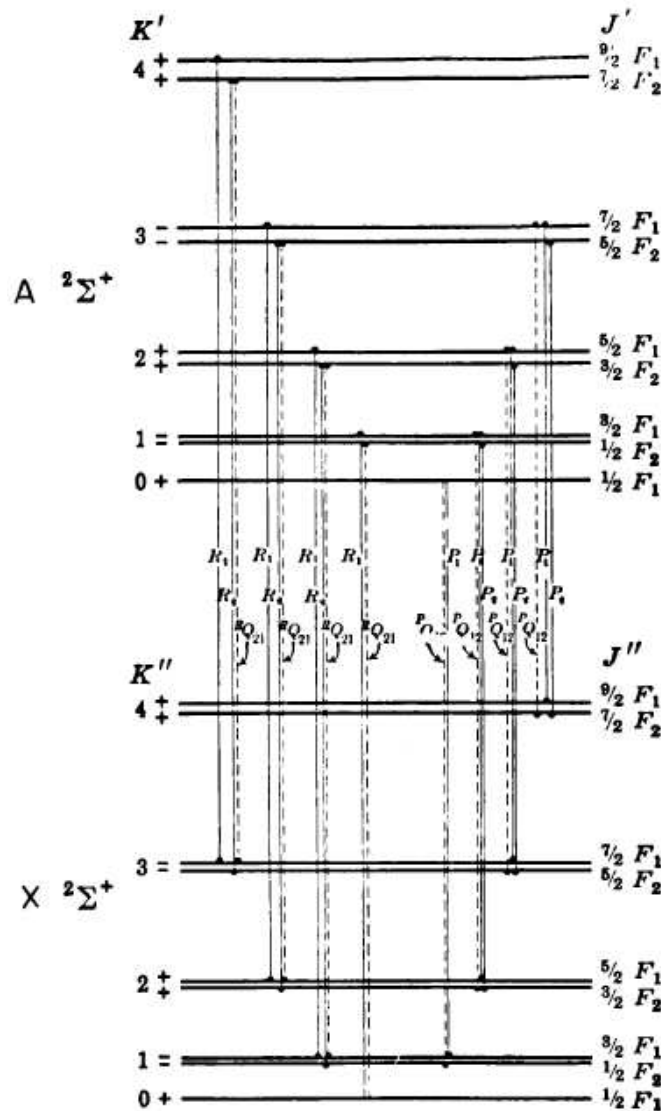


figure 2.12 : représentation des raies rotationnelles pour la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO, d'après [6]

En ce qui concerne les probabilités de transition vibrationnelle, nous avons pris pour nos simulations les valeurs données par Hébert et al. [19]. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs de ces constantes :

$v' \setminus v''$	0	1	2	3
0	a) 20635.252	19669.962	18718.612	17781.202
	b) 1.6465	1.7263	1.8123	1.9235
	c) 7.23E-01	2.43E-01	3.21E-02	1.86E-03
	d) 9.85E-01	1.00	1.41	2.53
	e) 2.23E-02	7.40E-03	1.84E-03	3.27E-04
	f) 6.34E+06	1.91E+06	4.29E+05	6.89E+04
	g) 7.01E-01	2.43E-01	6.35E-02	1.19E-02
1	21498.262	20532.972	19581.622	18644.212
	1.5752	1.6578	1.7371	1.8239
	2.27E-01	3.37E-01	3.53E-01	7.72E-02
	1.14	8.68E-01	9.25E-01	1.34
	9.73E-03	8.05E-03	9.14E-03	4.0E-03
	3.0E+06	2.26E+06	2.34E+06	9.27E+05
	2.93E-01	2.54E-01	3.02E-01	1.39E-01
2	22354.232	21388.942	20437.592	19500.182
	1.59093	1.5832	1.6717	1.7483
	4.31E-02	3.02E-01	1.33E-01	3.85E-01
	1.44	9.91E-01	7.74E-01	8.67E-01
	3.08E-03	9.80E-03	2.52E-03	8.72E-03
	1.02E+06	2.99E+06	7.01E+05	2.21E+06
	8.91E-02	2.96E-01	7.97E-02	2.89E-01
3	23203.162	22237.872	21286.522	20349.112
	1.4426	1.5172	1.5908	1.6944
	6.22E-03	9.55E-02	2.96E-01	3.76E-02
	1.86	1.25	8.72E-01	7.04E-01
	7.74E-04	5.16E-03	7.40E-03	5.87E-04
	2.78E+05	1.7E+06	2.24E+06	1.62E+05
	2.16E-02	1.50E-01	2.25E-01	1.87E-02

tableau 2.3 : Paramètres des probabilités de transition pour les bandes $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO, d'après Hébert et al. [19]. v' : état de départ, v'' état d'arrivée

- a) origine de la bande (cm-1)
- b) r-centroïde (nm)
- c) facteur de Franck-Condon
- d) $Re(r)$ (unités arbitraires)
- e) force d'oscillateur $f_{v',v''}$
- f) coefficient d'Einstein A (s^{-1})
- g) force de raie

Enfin, il est nécessaire de connaître les probabilités des transitions purement rotationnelles, qui comme nous l'avons dit sont définies par les facteurs de Höln-London. Ces facteurs sont normalisés selon la règle suivante :

$$\sum_{J''} S_{JJ''}(J') = (2 - \delta_{0,\Lambda+\Lambda'}) (2S'+1)(2J'+1) \quad \text{eq. 2.28}$$

Les valeurs de ces coefficients pour chaque raie rotationnelle sont les suivantes :

raie	P_1	R_1	${}^P Q_{12}$	P_2	R_2	${}^R Q_{21}$
$S_{K'J'}^{K''J''}$	$\frac{2(K'+1)(K'+2)}{2K'+3}$	$\frac{2K'(K'+1)}{2K'+1}$	$\frac{2(K'+1)}{(2K'+3)(2K'+1)}$	$\frac{2K'(K'+1)}{2K'+1}$	$\frac{2K'(K'-1)}{2K'-1}$	$\frac{2K'}{(2K'-1)(2K'+1)}$

tableau 2.4 : Facteurs de Höln-London normalisés d'après [20]

A partir de l'expression des populations des niveaux rotationnels donnée par l'équation 2.20, les nombres d'onde associés à chacune des raies données par les équations 2.26 et 2.27, et les probabilités de transition vibrationnelles (tableau 2.3 ; lignes f) et rotationnelles (tableau 2.4), il est possible de déterminer la luminance (W/m^2) de chaque raie rotationnelle. Lorsque le milieu peut être considéré comme optiquement mince (nous définirons au chapitre suivant cette notion), l'expression de l'intensité d'une raie rotationnelle s'écrit :

$$I_{ul} = n_u A_{v'v''} S(K) \frac{hc}{\lambda_{ul}} \frac{\ell}{4\pi} \quad \text{eq. 2.29}$$

où n_u est donné par l'équation 2.20 et correspond à la population du niveau de départ de la transition, $A_{v'v''}$ est la probabilité de transition purement vibrationnelle, $S(K)$ est le coefficient de Höln-London, λ_{ul} est la longueur d'onde de la raie rotationnelle considérée (que l'on détermine à partir des équations 2.26 et 2.27), h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière dans le vide, ℓ est l'épaisseur du milieu.

2.3.c Etude paramétrique du spectre synthétique du système bleu – vert de AIO

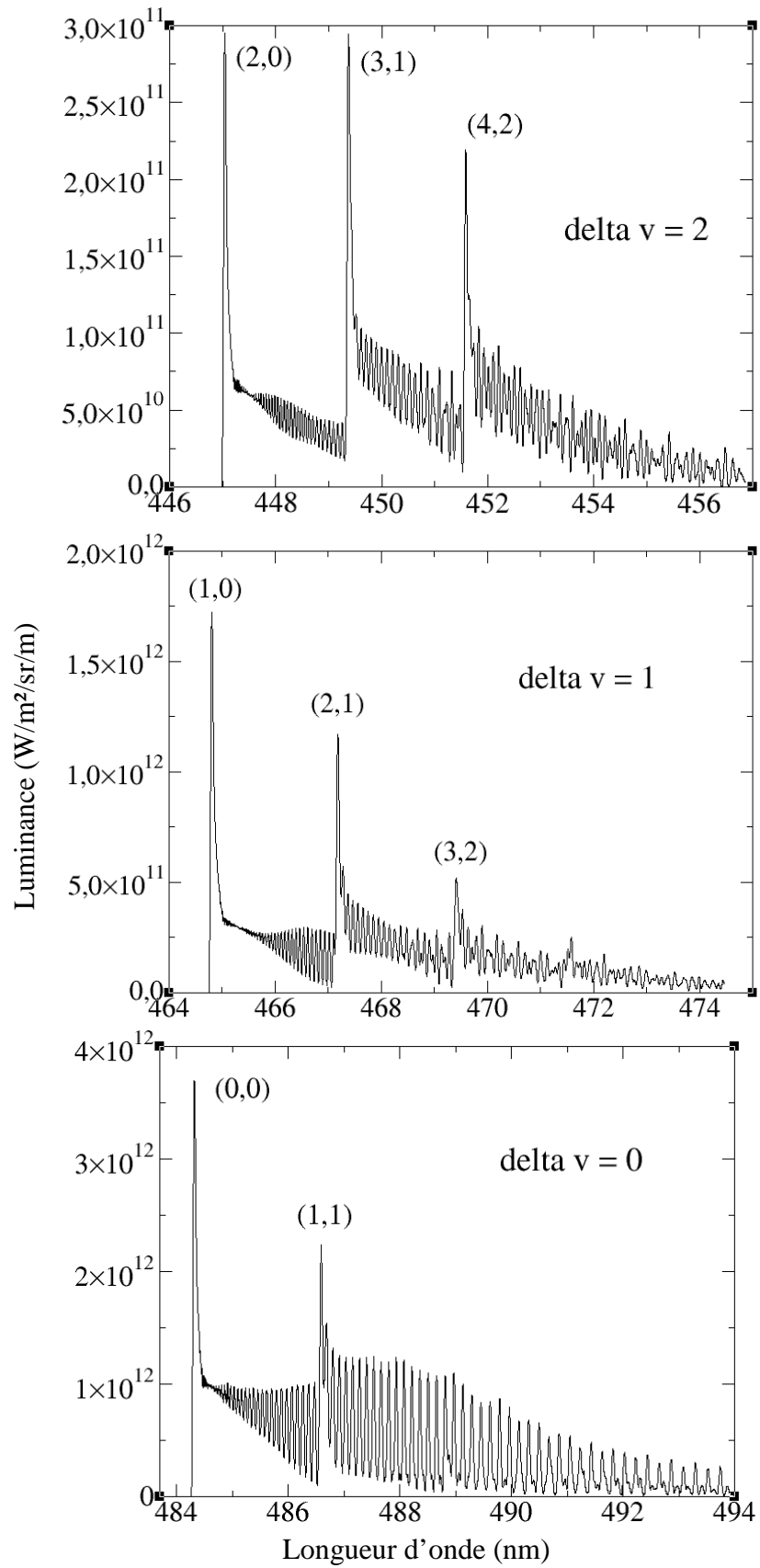
Précisons avant de donner les résultats du spectre synthétique que chaque raie rotationnelle possède un certain élargissement. Les différentes causes liées aux élargissements des raies spectrales seront détaillées dans le prochain chapitre. Nous dirons simplement ici que dans le cas de la molécule AIO, l'élargissement des raies rotationnelles est du à l'effet Doppler, qui produit un élargissement lié à l'agitation thermique des molécules, c'est à dire à la température cinétique des molécules (on rappelle que $T_1 = T_{rot}$).

Les paramètres d'entrée du programme sont les suivants :

- la température de rotation T_{rot}
- la température de vibration T_{vib}
- la population de niveau $B^2 \Sigma^+$ en m^{-3}
- la résolution spectrale en Angströms

Sur les figures qui suivent, nous allons représenter les différentes séquences du système bleu - vert d'AIO (transition $B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+$), puis nous indiquerons les séquences que nous obtenons expérimentalement, et nous regarderons l'influence des différents paramètres d'entrée du programme sur la forme des spectres.

La figure suivante présente les cinq séquences correspondant à $\Delta v = 0 ; \pm 1 ; \pm 2$. Nous avons effectué les calculs en prenant une température de rotation et une température de vibration égales à 2 000 K. La fonction d'appareil est assimilée à un triangle avec : FWHM = 0.4 Angströms, la population du niveau $B^2 \Sigma^+$ a été fixée arbitrairement à $10^{20} m^{-3}$.



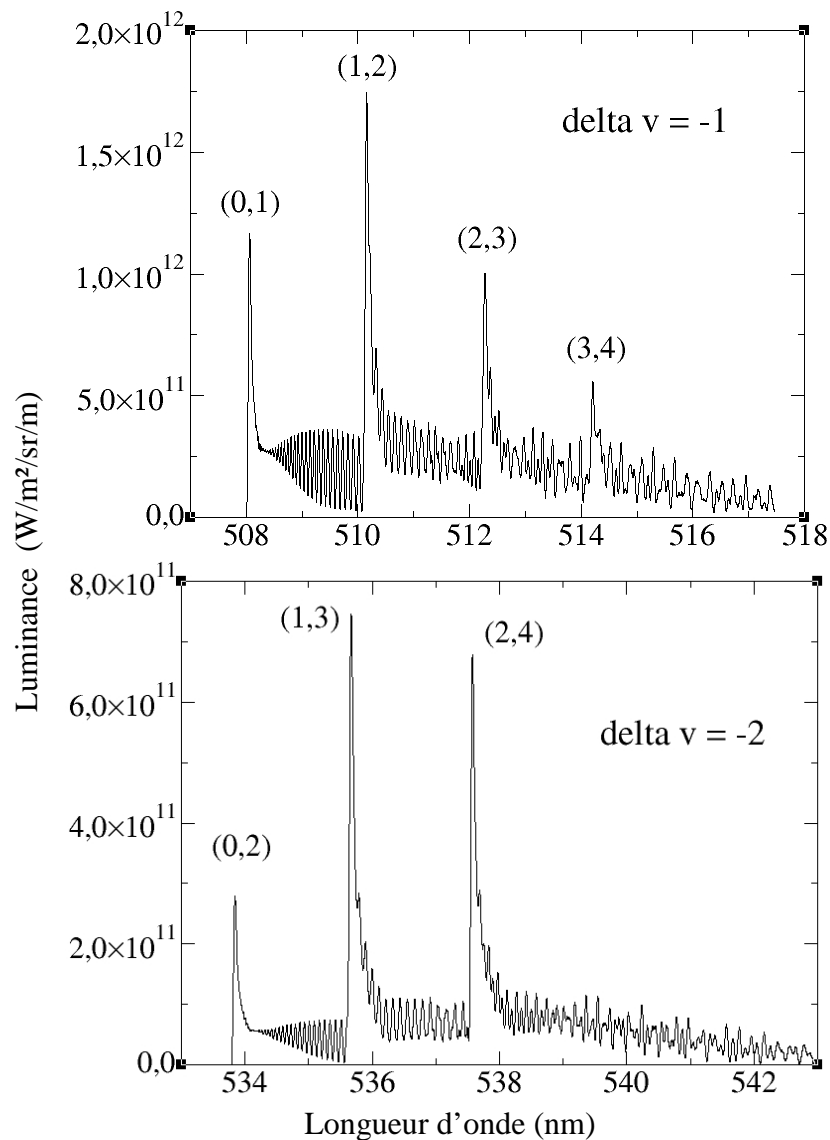


figure 2.13 : Spectre synthétique de AlO pour les séquences de vibration $\Delta v=0$; ± 1 ; ± 2 . Les indications portées sur les graphiques sont les suivantes (état vibrationnel supérieur, état vibrationnel inférieur)

Les calculs des spectres précédents ont été effectués en prenant des paramètres d'entrée représentatifs de nos conditions expérimentales. Nous verrons dans les chapitres 5 et 6 dédiés à l'exploitation de nos résultats expérimentaux que nous avons obtenu les séquences $\Delta v = 0$; $+1$ avec une bonne résolution. Il sera alors possible de comparer les spectres expérimentaux avec les résultats du spectre synthétique, afin de déterminer les températures vibrationnelles et rotationnelles de AlO.

Nous allons à présent étudier l'influence des différents paramètres d'entrée du programme en prenant la situation précédente (paramètres utilisés pour la représentation des spectres sur la figure 2.13) comme situation de référence.

• **Influence de la fonction d'appareil :**

Les raies rotationnelles étant peu élargies (par effet Doppler) du fait des faibles températures mises en jeu, la fonction d'appareil va avoir une forte influence sur l'allure des spectres, ce qui peut être une cause non négligeable d'erreur lors de la détermination des températures. L'influence de la fonction d'appareil est montrée sur la figure suivante :

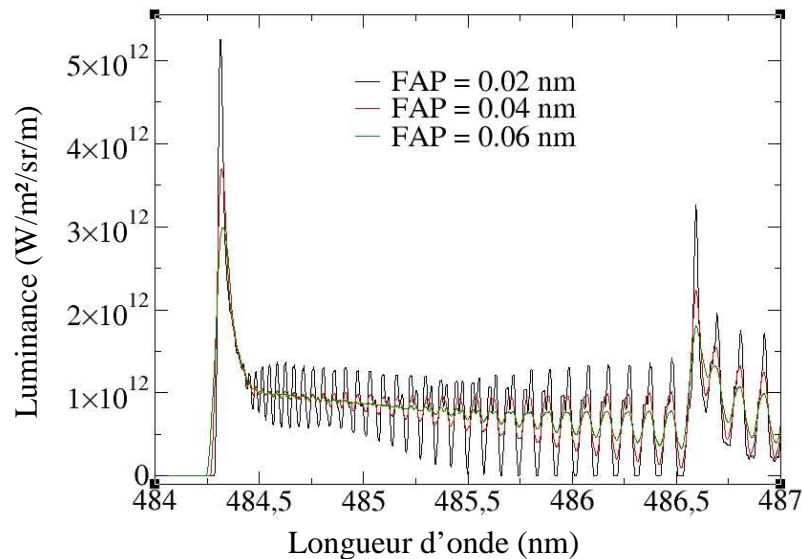


figure 2.14 : Influence de la fonction d'appareil (FWHM) sur la forme du spectre de AlO, pour la transition $v = 0 \rightarrow v = 0$

La figure 2.14 représente la transition $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$. Les paramètres d'entrée du programme sont les mêmes que ceux utilisés pour la figure 2.13. On constate que la fonction d'appareil a pour effet de lisser le spectre d'une part, et d'autre part, lorsque celle-ci est égale à 0.02 nm, la structure du spectre est mieux résolue.

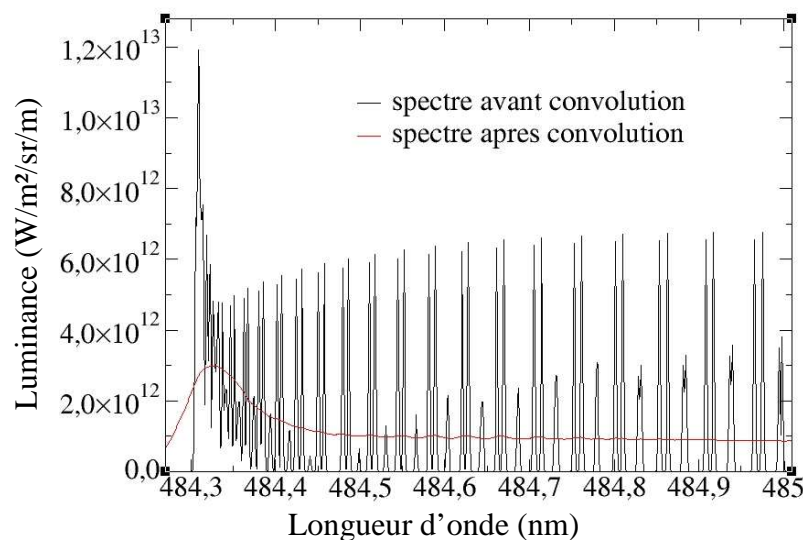


figure 2.15 : Comparaison entre les spectres synthétiques avant et après convolution par la fonction d'appareil (FAP=0.06 nm)

Afin de nous rendre compte de la complexité de la structure rotationnelle de AIO, que la fonction d'appareil tend à effacer, nous avons représenté sur la figure 2.15 le spectre avant la convolution par la fonction d'appareil, où seul l'élargissement par effet Doppler est pris en compte. Les simulations nous montrent bien que la fonction d'appareil a une grande importance sur la forme des spectres, et donc sur la détermination des températures effectuées lors de la comparaison des spectres synthétiques avec les spectres expérimentaux. Aussi, la fonction d'appareil devra être déterminée de façon précise : nous détaillerons cette opération dans le chapitre 4.

- **Influence de la température de vibration :**

Evaluons à présent l'influence de la température de vibration sur la forme des spectres. Rappelons que la température de vibration est le paramètre qui détermine les populations des niveaux vibrationnels excités lorsque ceux ci sont répartis selon une loi de Boltzmann. Afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre, nous allons sur la figure suivante représenter les séquences $\Delta v = 0$ et $\Delta v = -1$. Les paramètres d'entrée sont les suivants : FAP = 0.04 nm, $T_{\text{rot}} = 2\,000\text{ K}$, $n(\text{B}^2\Sigma^+) = 1 \times 10^{20}\text{ m}^{-3}$:

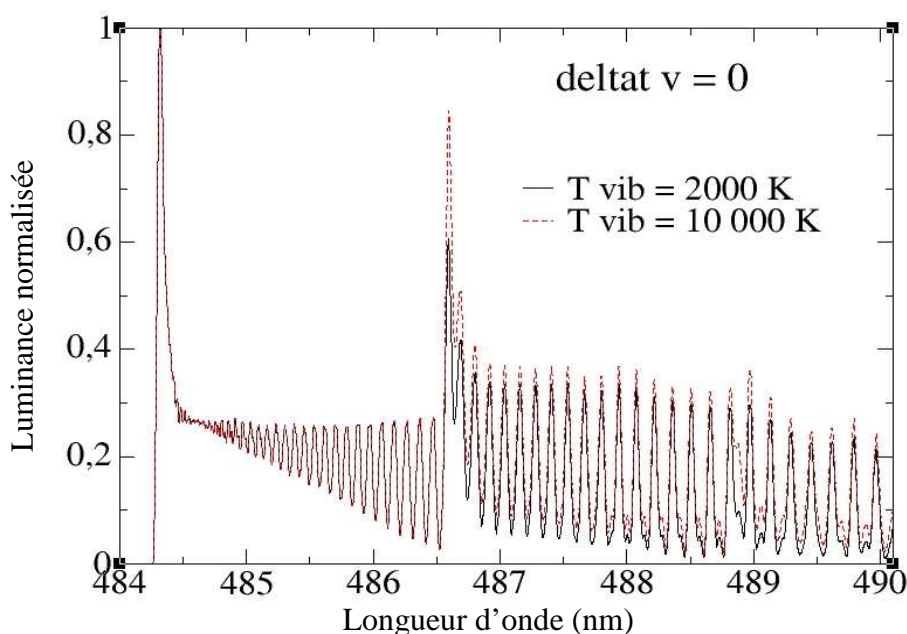


figure 2.16 : Influence de la température de vibration sur la forme de la séquence $\Delta v = 0$ du spectre synthétique d'AIO

Nous constatons que la température de vibration n'a quasiment aucune influence sur les raies rotationnelles de la bande $v = 0 \rightarrow v = 0$. En revanche, l'intensité de la tête de bande de la transition $v = 1 \rightarrow v = 1$ augmente de 40 % lorsque la température de vibration augmente d'un facteur cinq. On peut conclure sur le fait que la forme du spectre est peu sensible à la température de vibration.

Ainsi, pour déterminer de façon précise la température de vibration de la molécule à partir des spectres expérimentaux, il sera souhaitable de comparer les intensités relatives des différentes têtes de bande d'une séquence donnée. Cette détermination est d'autant plus précise que les têtes de bande de la séquence étudiée sont nombreuses. Ainsi, la séquence $\Delta v = -1$ présente trois têtes de bande distinctes :

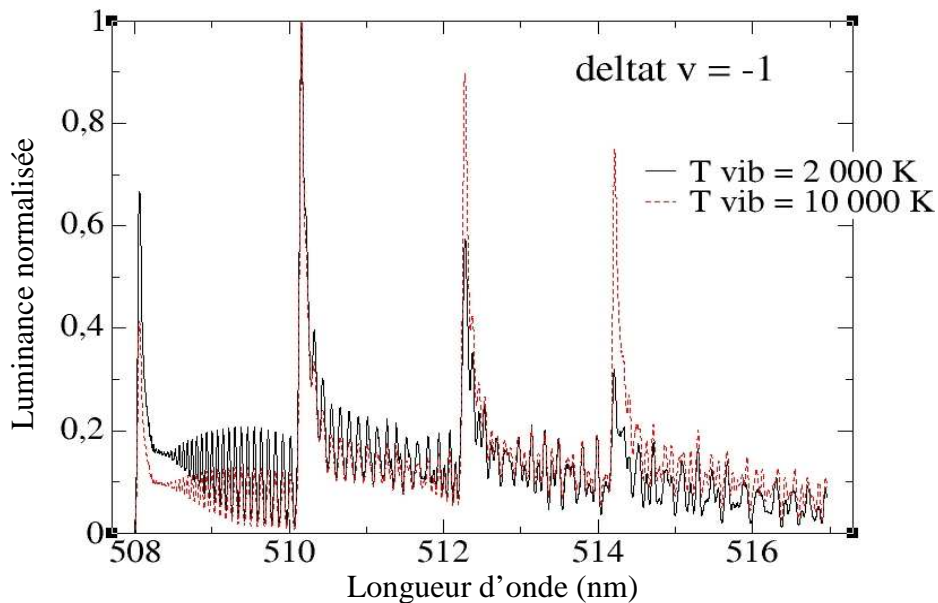
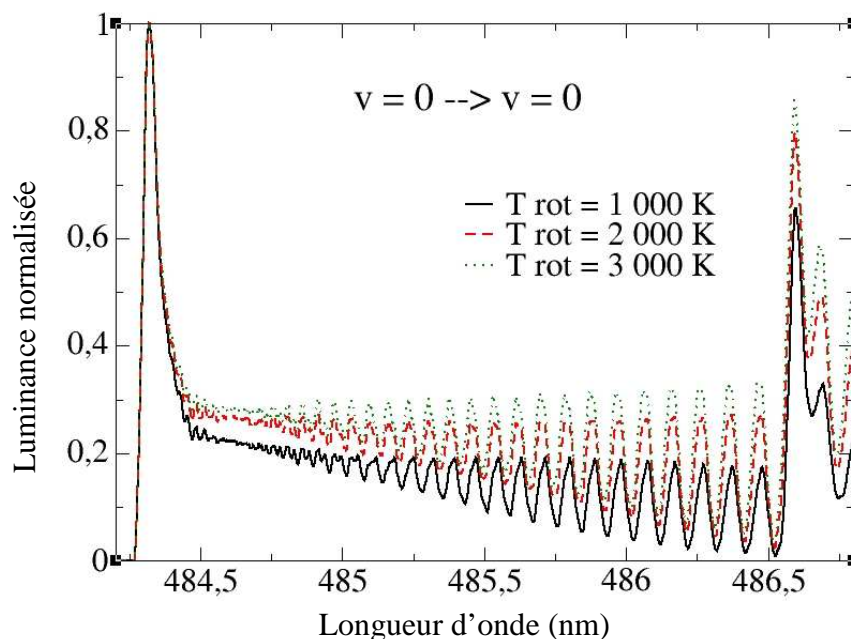


figure 2.17 : Influence de la température de vibration sur la forme de la séquence $\Delta v = -1$ du spectre synthétique d'AlO

On constate sur la figure 2.17 que pour la séquence $\Delta v = -1$, les têtes de bande n'augmentent pas toutes dans le même rapport, ceci étant directement lié aux fonctions de partition vibrationnelle et aux probabilités de transition des bandes considérées.

- **Influence de la température de rotation :**

Nous allons à présent faire varier la température de rotation et étudier l'influence de cette variation sur la forme de la séquence $\Delta v = 0$ et $\Delta v = -1$. Pour cette simulation, les paramètres sont les suivants : $T_{\text{vib}} = 6\,000\text{ K}$, $n(\text{B}^2\Sigma^+) = 1 \times 10^{20}\text{ m}^{-3}$, $\text{FAP} = 0.04\text{ nm}$.



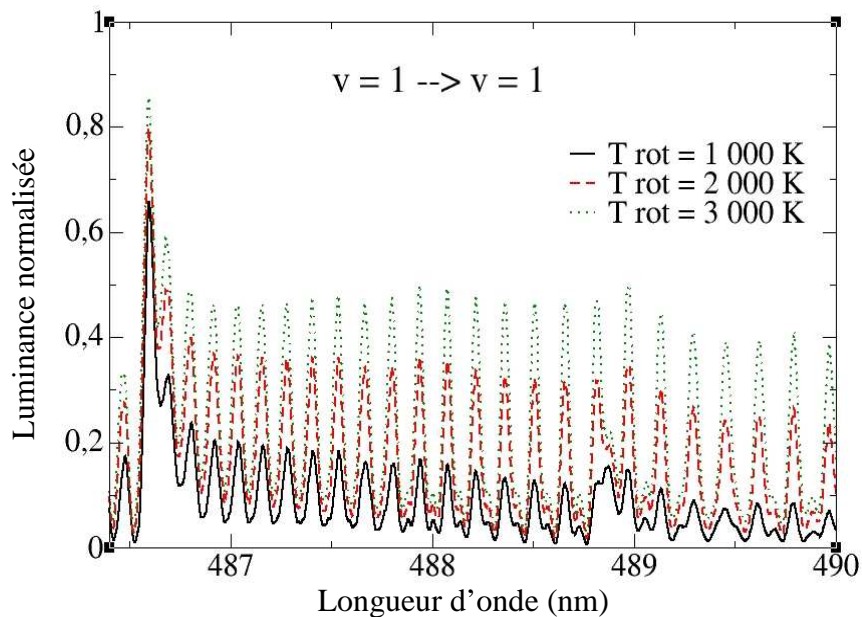


figure 2.18 : Influence de la température de rotation sur la forme de la séquence $\Delta v = 0$ du spectre synthétique d'AlO

On constate sur la figure 2.18 que pour la séquence $v = 1 \rightarrow v = 1$, l'intensité des raies rotationnelles est très sensible aux variations de la température de rotation lorsque celle-ci est faible (entre 1 000 et 2 000 K). De plus, on remarque que toutes les bandes ne sont pas sensibles de la même manière à la variation de la température de rotation. En effet, plus les niveaux vibrationnels sont élevés, plus l'intensité des raies rotationnelles augmente, comme l'indique la figure suivante :

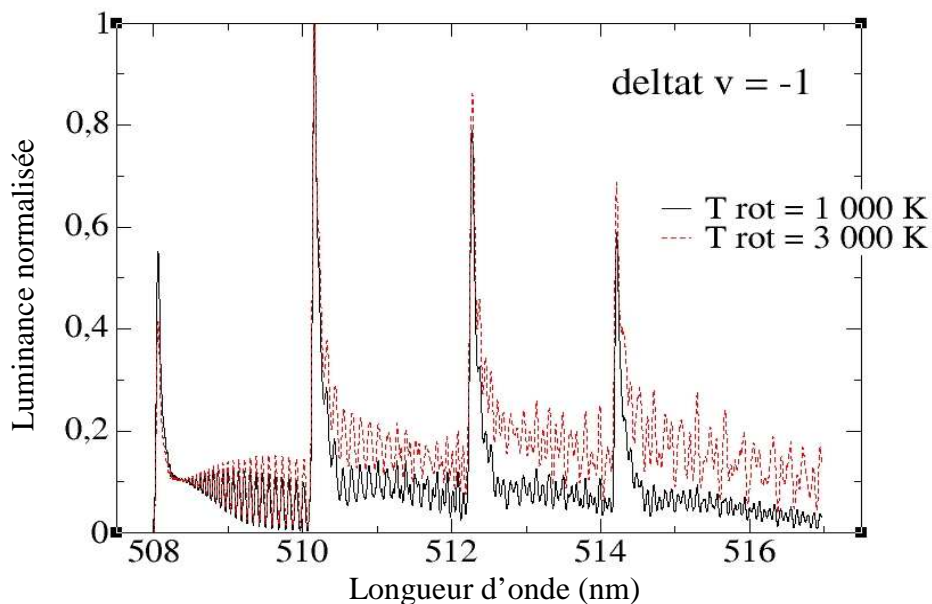


figure 2.19 : Influence de la température de rotation sur la forme de la séquence $\Delta v = -1$ du spectre synthétique d'AlO

Ainsi, comme pour la température de vibration, la détermination de la température de rotation sera d'autant plus précise que le nombre de bandes dans la séquence simulée sera élevé.

Dans ce chapitre, nous avons calculé les différentes concentrations d'un plasma d'aluminium à l'équilibre thermodynamique. Nous avons étudié l'influence de la présence d'une espèce minoritaire (le cuivre) sur les valeurs des densités, et nous avons justifié le fait de négliger cette espèce dans la suite des calculs.

Après avoir introduit quelques notions de spectroscopie moléculaire, nous avons calculé la composition d'un mélange aluminium – air à l'équilibre. Nous avons ainsi pu déterminer l'influence de la concentration relative air – aluminium sur les espèces constitutives du plasma.

Nous avons montré que la présence du radical AIO modifie la composition du mélange, et nous avons étudié son influence sur la concentration d'aluminium.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude du radical AIO. En nous appuyant sur des travaux de référence, nous avons pu simuler son spectre synthétique en luminance. Nous avons simulé les différentes séquences de son système bleu – vert, et étudié l'influence des différents paramètres de la simulation sur la détermination des températures de vibration et de rotation.

Tous les résultats et les études paramétriques donnés dans ce chapitre seront d'une grande aide pour l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux faites aux chapitres 5 et 6.

Nous allons dans le chapitre qui vient poursuivre l'étude du transfert radiatif dans les plasmas chauds et denses du type de ceux obtenus par LIPS, mais cette fois, sans faire d'hypothèses sur l'état d'équilibre du plasma.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] : NIST : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [2] : O. Barthélemy et al. : Influence of the laser parameters on the space and time characteristic of an aluminum laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B* 60, 905-914, 2005
- [3] : Herzberg : *Molecular spectra and molecular structure : I Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York
- [4] : P. Boubert, thèse, Rouen (1999)
- [5] : P. André, thèse, Clermont-Ferrand (1995)
- [6] : G. Best : Upper atmosphere temperature determination using AlO bands excited by the sun at twilight. NASA, contract no. NASW-1083, 1967
- [7] : M. Yoshimine et al. : Band strengths for electric dipole transitions from ab initio computation. *J. Chem. Phys.* vol 28, no 10, 1973
- [8] : N. R. Tawde et al. : Electronic transition moment variation in bands of AlO ($A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) system.
- [9] : N. R. Tawde et al. : Franck-Condon factors and r centroids of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ band system of AlO using RKR potentials. *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, vol 5, 1972
- [10] : N. Sato et al. : Electronic transition moment of the AlO ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) emission. Analysis of the R dependence of the Al₂+O-2 character in the X²S⁺ state. *Chem. Phys. Lett.* 240, 10-16, 1995
- [11] : J. Hermann et al. : Analysis of gas-phase reactions during reactive laser ablation using emission spectroscopy. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 32 2707-2713, 1999
- [12] : O. Launila et al. : Spectroscopy of AlO : rotational analysis of the $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ transition in the 2 μ m region. *J. mol. Spec.* 168, 1-38, 1994
- [13] : I. G. Dors et al. : Spectroscopic temperature determination of aluminium monoxide in laser ablation with 266-nm radiation. *Optics Letters*, vol 23, no 22, 1998
- [14] : H. Partridge et al. : Theoretical study of the AlO blue-green ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) band system. *JQSRT*, vol 30, no 5, 449-462, 1983
- [15] : C. Linton et al., *JQSRT*, 9, 1 (1969)
- [16] : C. Zenouda et al. : Theoretical study of the electronic states of AlO and AlO⁻. *J. of Molec. struc.* 458 61-72, 1999
- [17] : Mahieu, thèse, Lille (1974)

[18] : Mahieu et al. : Spin doubling in the observed $^2\Sigma^+$ states of AlO. J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., vol 8, no 2, 1975

[19] : G. R. Hébert et al. : Absolute band strengths for the AlO blue-green ($B^2\Sigma^+ - X^2S^+$) band system. JQSRT, vol 23, 229-235, 1980

[20] : J. M. Baronnet, thèse, Limoges (1971)

Chapitre 3 : PROFILS DES RAIES SPECTRALES

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la composition d'un mélange aluminium – air à l'équilibre thermodynamique, ces résultats nous ont permis de simuler le rayonnement du radical AlO. Dans ce chapitre nous allons simuler le rayonnement de certaines raies spectrales émises par un plasma d'aluminium sans faire d'hypothèses sur l'équilibre thermodynamique. Les plasmas produits par impulsion laser étant des milieux denses et inhomogènes, nous étudierons l'influence de la distribution spatiale des densités des espèces ainsi que les phénomènes d'auto-absorption qui en résultent, sur les profils des raies spectrales. Avant d'étudier les résultats de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif, nous allons recenser les différentes causes d'élargissement des raies spectrales.

3.1 Elargissement des raies spectrales

Les élargissements peuvent avoir plusieurs origines :

- élargissement dû à l'agitation thermique des émetteurs (élargissement Doppler)
- élargissement dû aux collisions entre l'émetteur et les particules environnantes (élargissement de pression)
- élargissement dû à l'instrument de mesure (fonction d'appareil du spectromètre), qui est généralement de l'ordre de quelques centièmes de nanomètres

En ce qui concerne l'élargissement dû aux caractéristiques de l'instrument de mesure, nous détaillerons la détermination expérimentale de la fonction d'appareil au chapitre 4. Nous admettons ici que cette fonction est une Lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est de 0.04 nm.

3.1.a Elargissement naturel

Cet élargissement est dû au fait que la durée de vie des états excités des émetteurs (atomes, ions, molécules...) est finie. En effet, bien que les états excités soient des états stationnaires de l'hamiltonien de la particule, l'interaction de celle-ci avec l'environnement induit le fait que les états excités ont une durée de vie finie. Ainsi, conformément à la relation d'incertitude temps – énergie donnée par la relation $\Delta E \cdot t \geq \hbar$, le niveau d'énergie de l'état excité ne pourra être déterminé qu'avec une incertitude d'autant plus grande que la durée de vie de l'état est courte. Cet élargissement conduit à une distribution d'intensité Lorentzienne, et possède un élargissement qui sera négligé dans la suite.

3.1.b Elargissement Doppler

Cet élargissement est dû au déplacement de l'émetteur du fait de l'agitation thermique. Admettons qu'un atome émette au repos une onde électromagnétique de fréquence ν_{ul} . Si cet atome se déplace selon la direction Ox , le rayonnement sera détecté à la fréquence ν'_{ul} telle que :

$$\frac{\nu_{ul} - \nu'_{ul}}{\nu_{ul}} = \frac{\Delta \nu}{\nu_{ul}} = \frac{v_x}{c}$$

Si l'on considère que la fonction de distribution des vitesses selon Ox est Maxwellienne, la densité de particules dont la vitesse est comprise entre v_x et v_x+dv_x est donnée par :

$$dn = \frac{n}{V\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{V^2}\right) dv_x$$

où V est la vitesse la plus probable ($mV^2/2 = kT$).

Ainsi, chaque particule appartenant à une classe de vitesse donnée va produire un décalage spectral, conduisant ainsi à un élargissement gaussien de la raie d'émission :

$$I(\lambda) = I_{\max} \exp\left(-2 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_{ul}}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right)$$

avec :

$$\Delta\lambda_D = 2 \frac{\lambda_{ul}}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 k T}{m}} = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_{ul} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

où M est la masse atomique de l'émetteur considéré (en u.m.a.), λ_{ul} et $\Delta\lambda_D$ sont dans la même unité.

Pour la raie d'Al I à 396.15 nm ($M = 26.982$ u.m.a.), l'élargissement par effet Doppler pour une température cinétique des atomes de 20 000 K est de 7.7×10^{-3} nm, c'est à dire égale à 1/5 de la fonction d'appareil. Il est évident que cette cause d'élargissement sera négligée dans l'exploitation des spectres expérimentaux.

3.1.c Elargissements de pression : Effet Stark

Lorsqu'une particule, que l'on appellera perturbateur, entre en collision avec une particule qui émet un rayonnement, le potentiel d'interaction entre les deux particules modifie l'hamiltonien de la particule émettrice et donc ses niveaux d'énergie de départ et d'arrivée de la transition considérée. De plus, les champs électriques produits par les perturbateurs (électrons, ions, particules neutres) fluctuent. Il en résulte que la raie d'émission sera élargie, l'élargissement étant lié à la densité des perturbateurs. En d'autres termes, à partir de la largeur de la raie d'émission, il sera possible d'estimer la densité des perturbateurs.

Prévoir la distribution spectrale d'intensité de la raie émise est un problème difficile qui requiert la connaissance de l'hamiltonien total du système, c'est à dire la somme de l'hamiltonien de l'émetteur au repos et de l'hamiltonien associé à l'interaction entre l'émetteur et les perturbateurs, ainsi qu'entre les perturbateurs.

Nous allons présenter dans ce paragraphe les effets d'élargissement lorsque les particules émettrices subissent des collisions avec des électrons et des ions. Cet effet est couramment appelé effet Stark. Afin de prévoir l'effet de ces particules chargées sur l'émetteur et le profil de raie induit, certaines hypothèses sont nécessaires. En particulier, l'approximation des impacts développée par H. R. Griem [1], ou encore Sahal-Bréchet [2] est l'approche qui est utilisée lorsque l'on considère que l'élargissement spectral est dû aux électrons, alors que l'élargissement dû aux ions, dont la mobilité est beaucoup moins importante que celle des électrons, est traité par l'approximation quasi-statique.

A partir de ces deux théories (approximation des impacts pour les électrons et approximation quasi-statique pour les ions), Griem a formulé la distribution spectrale d'une raie d'émission par l'équation suivante :

$$j_{r,\alpha}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{W_r(\beta)}{1 + (x - \alpha_e^{4/3} \beta^2)^2} d\beta \quad \text{eq. 3.1}$$

Dans cette équation, x est la longueur d'onde réduite (sans dimension) et s'exprime sous la forme :

$$x = \pm \frac{\lambda - \lambda_{ul} - d_e}{\omega_e} \quad \text{eq. 3.2}$$

λ_{ul} (en nm) est la longueur d'onde de l'émetteur non perturbé de la transition, d_e et ω_e (HWHM) sont respectivement le décalage et l'élargissement spectral induit par les collisions pour la transition considérée. Le signe devant l'équation 3.2 dépend dans quel sens a lieu le décalage spectral. Dans la suite, pour les transitions étudiées, ce signe sera positif, ce qui correspond à un décalage vers le rouge. α_e est le paramètre d'élargissement dû aux ions. Le terme $W_r(\beta)$ est la fonction de distribution des micro-champs créés par les ions à l'endroit où est positionné l'émetteur, avec :

$$\beta = E / E_0$$

où E_0 est le champ d'Holstmark défini par :

$$E_0 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{4\pi n_e}{3} \right)^{2/3}$$

n_e est la densité électronique, e est la charge de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide .

La fonction de distribution des micro-champs créés par les ions $W_r(\beta)$ a été formulée par Ecker [3]. Cette fonction s'écrit de la manière suivante :

$$W_r(\beta) = W_H(\beta) + 100^{1/3} r \Delta W(\beta) \quad \text{eq. 3.3}$$

$W_H(\beta)$ est la fonction de distribution d'Holtsmark donnée par :

$$W_H(\beta) = \frac{2}{\pi} \beta \int_0^{\infty} u \sin(\beta u) \exp\left(-\frac{2\sqrt{2\pi}}{5} u^{3/2}\right) du \quad \text{eq. 3.4}$$

Le deuxième terme du membre de droite de l'équation 3.3 est une fonction qui caractérise l'écart par rapport à la fonction de distribution d'Holtsmark. En effet, lorsque la densité des particules chargées devient importante, les interactions entre ces particules ont pour effet de modifier la fonction de distribution des champs électriques vus par l'émetteur. Le paramètre r rend compte de ces interactions. r est le rapport entre la distance moyenne entre les ions donnée par :

$$\bar{d}_{\text{ions}} = \left(\frac{4\pi n_e}{3} \right)^{-1/3} \quad \text{eq. 3.5}$$

et le rayon de Debye défini au chapitre 2 (équation 2.8). Soit :

$$r = \frac{\bar{d}_{\text{ions}}}{\lambda_D} = 6^{1/3} \pi^{1/6} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 kT} \right)^{1/2} n_e^{1/6} = 8.98 \times 10^{-3} \frac{n_e^{1/6}}{\sqrt{T}} \quad \text{eq. 3.6}$$

avec T en Kelvin, et n_e en m^{-3} .

La fonction $\Delta W(\beta)$ introduite dans l'équation 3.3 a été formulée par Ecker [3], et est donnée par :

$$\Delta W(\beta) = \frac{\beta}{\pi 100^{1/3}} \int_0^\infty u^3 \sin(\beta u) \exp\left(-\frac{2\sqrt{2\pi}}{5} u^{3/2}\right) du \quad \text{eq. 3.7}$$

A partir de ces expressions, la fonction de distribution des micro-champs en un point donné a été tabulée par Griem [1], mais aussi par Baranger et Mozer [4-5] lorsque l'émetteur est un atome ou bien un ion.

Sur la figure 3.1, nous avons représenté différentes fonctions de distribution des micro-champs pour différentes valeurs de r , lorsque l'émetteur est un atome.

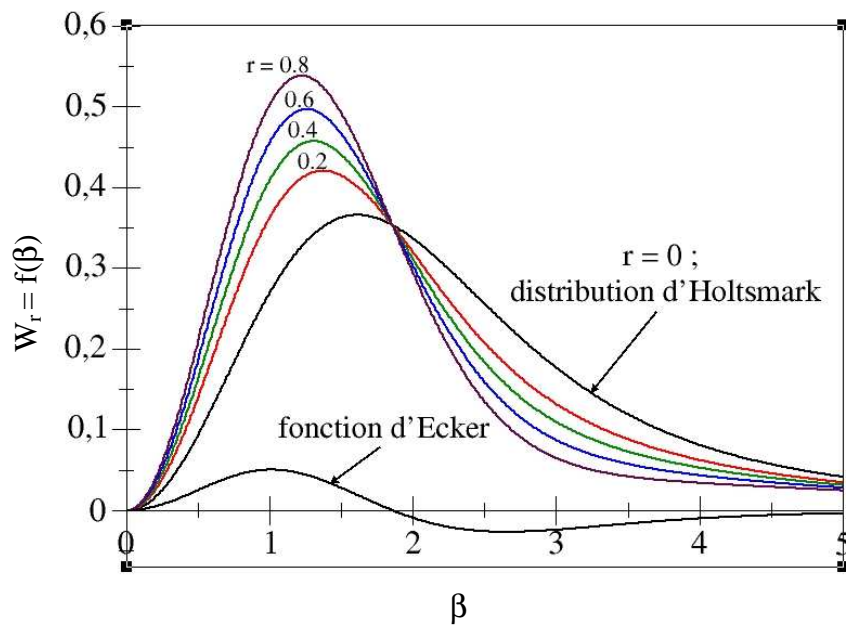


figure 3.1 : Fonctions de distribution des champs créés par les ions pour différentes valeurs du paramètre r

La valeur de $r = 0$ correspond à la fonction de distribution d'Holtmark (équation 3.4), la fonction d'Ecker est donnée par l'équation 3.7. Toutes les fonctions de distribution des micro-champs sont normalisées et vérifient :

$$\int_0^{\infty} W_r(\beta) d\beta = 1 ; \text{ quel que soit } r \quad \text{eq. 3.8}$$

A partir de cette règle de normalisation et de l'équation du profil de raie 3.1, on voit immédiatement que le profil 3.1 est lorentzien lorsque $\alpha_e = 0$. L'influence du paramètre α_e , ainsi que l'influence de r sur le profil des raies spectrales est évalué dans le paragraphe ci-dessous en considérant la raie d'Al(I) à 396.15 nm.

3.1.d Etude paramétrique du profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm

Nous allons à présent étudier le profil d'une raie élargie par effet Stark (équation 3.1). L'étude paramétrique qui suit est identique à celle qui a été proposée par Bengoechea et al [6] pour une raie de Fe(I). La transition d'Al(I) considérée est une transition entre l'état résonnant et l'état fondamental de l'aluminium. Ses caractéristiques sont les suivantes :

état résonnant ($^2S_{1/2}$)	$g_u = 2$	$E_u = 3.14 \text{ eV}$	$A_{ul} = 1.01 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
état fondamental ($^2P^{\circ}_{3/2}$)	$g_l = 4$	$E_l = 0.013 \text{ eV}$	

Afin de simuler le profil de cette transition, nous devons dans un premier temps connaître les valeurs des paramètres d'élargissement ω_e (HWHM) et de décalage d_e , ainsi que le paramètre ionique α_e , qui sont des fonctions de la température et évidemment de la densité électronique. Habituellement, on trouve dans la littérature les valeurs (expérimentales ou calculées) des paramètres notés ω , d , α donnés pour une valeur de la densité électronique fixée. Les valeurs de ces paramètres pour une densité électronique quelconque sont notés ω_e , d_e et α_e et se déduisent alors par une simple règle de trois. Du fait de la faible dépendance en température des paramètres ω , d et α , nous négligerons dans la suite l'influence de celle-ci.

Pour la transition d'Al(I) à 396.15 nm, Griem [1] donne les valeurs suivantes à 10 000 K :

$$\begin{aligned} \omega_e (\text{FWHM}) &= \omega (n_e(\text{m}^{-3})/10^{22}) = 3.04 \times 10^{-3} (n_e(\text{m}^{-3})/10^{22}) \quad (\text{nm}) \\ d_e &= d (n_e(\text{m}^{-3})/10^{22}) = 2.36 \times 10^{-3} (n_e(\text{m}^{-3})/10^{22}) \quad (\text{nm}) \\ \alpha_e &= \alpha (n_e(\text{m}^{-3})/10^{22})^{0.25} = 0.039 (n_e(\text{m}^{-3})/10^{22})^{0.25} \end{aligned} \quad \text{eq. 3.9}$$

Konjevic et al [7] donnent pour la même transition les valeurs suivantes (à 10 000 K) :

$$\begin{aligned} \omega_e (\text{FWHM}) &= 4.22 \times 10^{-3} (n_e(\text{m}^{-3})/10^{22}) \quad (\text{nm}) \\ d_e &= 2.42 \times 10^{-3} (n_e(\text{m}^{-3})/10^{22}) \quad (\text{nm}) \end{aligned}$$

On note un écart de 30 % entre les deux valeurs de ω_e . Cela implique que la détermination de la densité électronique dépendra de la valeur du paramètre d'élargissement choisi. Dans un souci de cohérence, nous avons simulé les spectres expérimentaux avec les valeurs des paramètres données par Griem.

Nous devons enfin pour nos simulations, évaluer le paramètre r à partir de l'équation 3.6. D'après [8], lors de la relaxation d'un plasma d'aluminium, la température varie typiquement entre 20 000 et 4 000 K ; et la densité électronique entre 10^{24} et 10^{22} m^{-3} . Ainsi, r varie peu autour de 0.6.

D'après les équations 3.9, on constate que les valeurs de ω_e et d_e varient linéairement avec la densité électronique. Ainsi, lorsque l'influence des ions est négligeable ($\alpha \approx 0$), la raie d'émission est simplement une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur et le décalage spectral sont proportionnels à la densité électronique. Afin d'évaluer l'influence des ions sur le profil des raies spectrales, nous avons représenté sur la figure 3.2 le profil normalisé de la raie d'Al I à 396.15 nm pour différentes valeurs du paramètre α . La densité électronique a été fixée à $5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, de manière à pouvoir évaluer uniquement l'effet des ions sur le profil de raie.

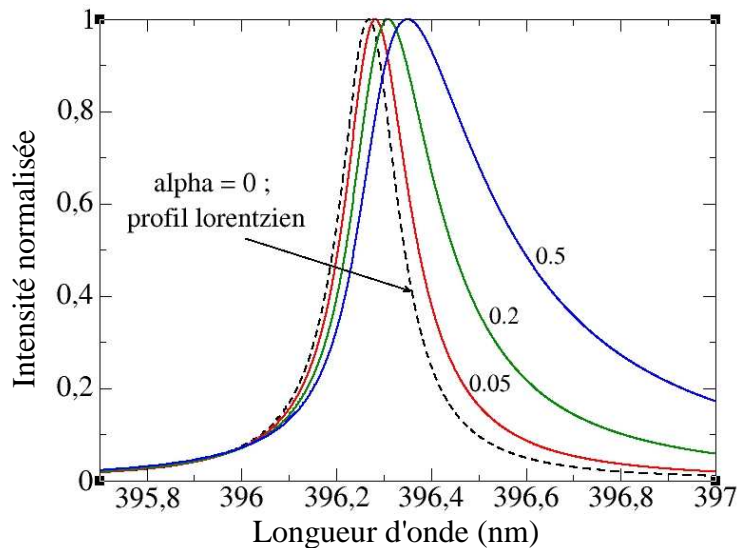


figure 3.2 : Influence du paramètre ionique α sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm. La densité électronique est fixée à $5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$

Ainsi, les ions ont pour effet de produire sur la raie d'émission un élargissement, un décalage, et une asymétrie. On constate sur la figure 3.2 que le profil de la raie s'écarte du profil lorentzien pour des valeurs de $\alpha \geq 0.05$.

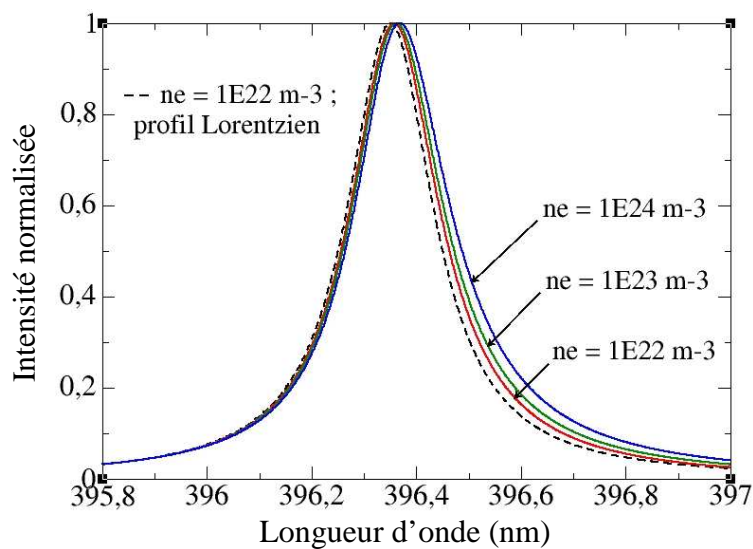


figure 3.3 : Influence des ions seuls sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm

Sur la figure 3.3, nous allons tracer le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm pour différentes valeurs de la densité électronique. Les paramètres de la raie sont donnés par les équations 3.9 (Griem [1]). Nous avons fixé indépendamment de la densité électronique les valeurs des paramètres d'élargissement (α_e) et de décalage (d_e). Cela nous permet d'apprécier l'effet des ions sur le profil, indépendamment de l'élargissement et du décalage induit par les électrons, et de déterminer précisément la valeur de la densité des ions (et des électrons) à partir de laquelle la raie subit des déformations notables. Cette valeur critique se situe aux alentours de $n_{\text{ions}} = n_e = 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

Jusqu'à présent nous avons considéré une fonction de distribution des micro-champs $W_r(\beta)$ « écrantée » avec $r = 0.6$. Nous allons maintenant évaluer l'influence de cet effet d'écran, dû aux interactions entre les particules chargées sur le profil de la raie d'émission. Ainsi, nous avons tracé la fonction donnée par l'équation 3.1 pour une fonction de distribution d'Holtzmark, puis pour une fonction de distribution $W_r(\beta)$ « écrantée » avec $r = 0.6$:

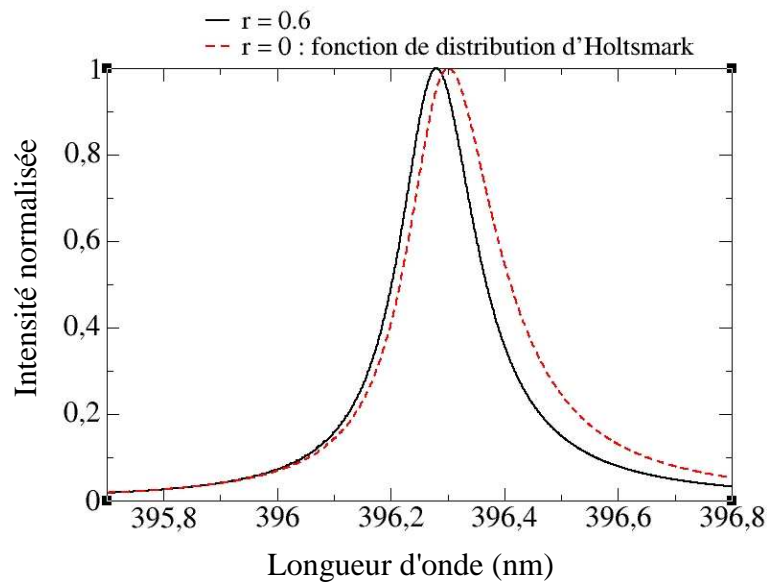


figure 3.4 : Influence de la fonction de distribution des champs créés par les ions sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm. La densité électronique est fixée à $5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$

On constate sur la figure 3.4 que la fonction de distribution a une influence sur le profil spectral de la raie d'émission, notamment, lorsque l'on considère la fonction de distribution d'Holtzmark, la raie présente un élargissement, un décalage mais aussi une asymétrie supplémentaire. Ces effets sont dus au fait que la fonction de distribution d'Holtzmark, qui rappelons-le néglige les interactions entre les particules chargées, surestime les valeurs élevées du champ créé par celles-ci (comme le montre la figure 3.1).

En conclusion, l'effet Stark induira principalement un élargissement et un décalage dû à l'effet des électrons et dans une moindre mesure dû à l'effet des ions, ces derniers induisant un élargissement et un décalage spectral supplémentaire, ainsi qu'une asymétrie vers le rouge (car $d_e > 0$).

Griem [1] a établi des relations simples permettant de trouver la densité électronique d'un milieu à partir de la largeur (FWHM) de la raie spectrale, ou du décalage spectral induit en tenant compte à la fois des électrons et des ions, et en négligeant l'asymétrie du profil :

$$\begin{aligned}\omega_{\text{totale}}(\text{FWHM}) &= \omega_e + 1.75\alpha_e(1 - 0.75r)\omega_e \\ d_{\text{totale}} &= d_e \pm 2.00\alpha_e(1 - 0.75r)\omega_e\end{aligned}\quad \text{eq. 3.10}$$

Ces relations sont d'une grande utilité pour les expérimentateurs.

Au cours de la relaxation d'un plasma produit par laser, les densités électroniques mesurées sont de l'ordre de $10^{23} - 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Bien entendu, l'élargissement correspondant à ces valeurs de densités dépend de l'émetteur (les raies ioniques sont en général plus élargies que les raies atomiques), mais aussi de la transition étudiée. Pour les raies d'aluminium que nous étudierons, la largeur des raies spectrales peut aller jusqu'à 1 nm, c'est à dire 25 fois la fonction d'appareil.

A titre d'indication, nous pouvons citer une autre cause d'élargissement des raies spectrales : les collisions avec les particules neutres.

3.1.e Elargissement de résonance

Cet élargissement de pression a lieu dans les plasmas peu ionisés, où les neutres sur leur état fondamental interagissent avec des atomes de même nature au cours d'une transition résonnante. Dans ces conditions, l'expression de la largeur spectrique à mi-hauteur (FWHM) de la raie d'Al(I) à 396.15 nm s'écrit [1] :

$$\delta\nu_{\text{rés}} = 3\sqrt{\frac{g_l}{g_u}} \left(\frac{e^2 f_{ul}}{8\pi^2 \epsilon_0 m_e \nu_{ul}} \right) n_l \quad (\text{Hz}) \quad \text{eq. 3.11}$$

où $g_l (= 4)$ et $g_u (= 2)$ sont respectivement les poids statistiques de l'états fondamental et résonnant de l'aluminium, $f_{ul} (= 0.12)$ est la force d'oscillateur de la transition considérée, et n_l la densité des fondamentaux, qui dans nos conditions ne dépasse pas 10^{22} m^{-3} . La largeur spectrale induite par cet effet de pression est égale à $\Delta\lambda_{\text{rés}} = 1.41 \times 10^{-4} \text{ nm}$, ce qui est négligeable devant les valeurs des élargissements dus aux collisions électroniques.

Ce paragraphe 3.1 nous à permis d'introduire les différentes causes d'élargissement des raies spectrales, et nous pouvons conclure sur le fait que l'effet Stark dû aux électrons et aux ions est largement dominant.

Dans le paragraphe suivant, nous allons, à partir des profils des raies spectrales d'émission que nous venons d'étudier, simuler les spectres d'émissions et d'absorption d'une raie d'aluminium à partir de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif. Ainsi, après avoir établi cette équation, nous évaluerons l'influence des différents paramètres qui interviennent, en se référant (comme nous avons eu l'habitude de faire jusqu'à présent) à nos conditions expérimentales.

3.2 Equation de transfert radiatif

Au chapitre 1 (paragraphe 1.2), nous avons détaillé tous les processus collisionnels et radiatifs qui ont lieu dans un plasma non diffusif. Nous allons faire le bilan des différentes cinétiques radiatives, à partir desquelles on établira l'équation de transfert radiatif [9].

3.2.a Approche globale de la transition

Si l'on considère une transition radiative $|u\rangle \rightarrow |l\rangle$, sans prendre en compte les effets des élargissements spectraux décrits plus haut, les cinétiques associées aux processus radiatifs définis dans le paragraphe 1.2.c du chapitre 1 s'écrivent :

- **l'émission spontanée :**

Le nombre de photons émis par ce processus, par unité de temps et par unité de volume est proportionnel à la densité de population de l'état supérieur de la transition, noté $|u\rangle$:

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_{|u\rangle \rightarrow |l\rangle}^{\text{ém. sp.}} = A_{ul} n_u$$

où A_{ul} est la probabilité de transition par unité de temps.

- **l'absorption :**

Le nombre de photons absorbés par unité de temps et par unité de volume est proportionnel à la densité spectrique d'énergie radiative U_ν et la densité de population de l'état inférieur de la transition noté $|l\rangle$.

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_{|l\rangle \rightarrow |u\rangle}^{\text{abs.}} = B_{lu} U_\nu n_l$$

- **l'émission stimulée :**

Le nombre de photons émis par ce processus, par unité de temps et par unité de volume, est proportionnel à la densité de population de l'état supérieur de la transition ainsi qu'à la densité spectrique d'énergie radiative :

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_{|u\rangle \rightarrow |l\rangle}^{\text{ém. st.}} = B_{ul} U_\nu n_u$$

A l'équilibre thermodynamique, lorsque les phénomènes d'émission compensent les phénomènes d'absorption, l'expression de la densité spectrique d'énergie radiative est celle du corps noir (voir l'équation 1.8), et le principe de micro-réversibilité conduit aux relations entre les probabilités de transition suivantes :

$$\frac{A_{ul}}{B_{ul}} = \frac{8\pi h}{\lambda_{ul}^3} \text{ et } \frac{B_{ul}}{B_{lu}} = \frac{g_l}{g_u} \quad \text{eq. 3.12}$$

3.2.b Approche directionnelle et spectrale de la transition

L'approche globale précédente est insuffisante pour l'interprétation des raies spectrales, aussi, il est donc nécessaire de considérer l'aspect directionnel des signaux détectés. Ainsi, la variation de la luminance $L(x, \lambda)$ (en $\text{W/m}^2/\text{sr}/\text{nm}$) qui traverse un milieu émissif et/ou absorbant selon l'axe Ox s'écrit :

$$\frac{dL(x, \lambda)}{dx} = \frac{f(x, \lambda)}{\int_0^\infty f(x, \lambda) d\lambda} \left\{ n_u(x) \frac{hc}{\lambda_{ul}} \frac{A_{ul}}{4\pi} - \frac{h\lambda_{ul}}{c} [n_l(x)B_{lu} - n_u(x)B_{ul}] L(x, \lambda) \right\} \quad \text{eq. 3.13}$$

où $n_u(x)$ et $n_l(x)$ sont respectivement les distributions spatiales des densités des états excités et des états fondamentaux de la transition considérée. A_{ul} , B_{ul} , B_{lu} sont les coefficients d'Einstein définis plus haut, et $f(x, \lambda)$ est le profil spectral normalisé de la raie émise.

Nous constatons que le profil spectral d'une raie d'émission varie le long de la ligne de visée Ox , car les causes d'élargissement (densité électronique, température) varient elles aussi.

Cette équation est indépendante de l'état (équilibre ou déséquilibre) du milieu considéré : des mesures spectroscopiques permettent donc, sans intrusion, de mettre en évidence des écarts à l'équilibre, ce qui est le cas des plasmas produits par laser en phase de recombinaison (voir chapitres 5 et 6).

La comparaison entre l'équation 3.13 et les spectres expérimentaux permettra de déterminer les densités du milieu, ainsi que sa température. Les déformations des raies spectrales peuvent être d'origines différentes : d'une part les valeurs des densités, et notamment la densité de l'état inférieur de la transition n_l peut induire, lorsque celle-ci est suffisamment élevée des phénomènes auto-absorption. D'autre part, les raies spectrales peuvent être déformées du fait des gradients de densité aux bords du plasma.

Dans nos expériences de LIPS, ces deux effets ont été observés, c'est pourquoi nous devons étudier l'influence des densités des espèces ainsi que leur répartition spatiale sur les profils des raies spectrales d'aluminium.

3.2.b.α Influence de la densité de l'état inférieur de la transition, cas d'un milieu homogène

- **Milieu optiquement mince :**

Lorsque la luminance locale du milieu est très faible, l'expression 3.13 se simplifie. Il est alors possible de déterminer la densité des états excités à partir de l'intensité de la raie d'émission :

$$I_{ul} = \int_0^\infty L(\ell, \lambda) d\lambda = n_u h\nu_{ul} \frac{A_{ul}}{4\pi} \ell \quad \text{eq. 3.14}$$

où l est la longueur de la zone d'émission du plasma, I_{ul} est l'intensité de la raie en W/m^2 . Si l'on néglige l'effet des ions, la raie spectrale émise est une Lorentzienne élargie et décalée par effet Stark dû aux électrons.

• **Milieu optiquement épais : auto-absorption :**

Lorsque le deuxième terme de l'accrochage de l'équation 3.13 est élevé, la raie subit une déformation due aux effets d'auto-absorption. Delair [9] a déterminé la valeur de l'épaisseur optique, et donc de la densité de l'état inférieur de la transition à partir de laquelle le profil de la raie d'émission s'écarte du profil lorentzien pour une transition de N(II). Appliquons cette méthode à la raie d'émission d'Al(I) à 396.15 nm, systématiquement observée dans nos expériences. La figure suivante représente le profil de cette raie d'émission pour différentes valeurs de la densité de l'état fondamental $^2P^{\circ}_{3/2}$ de Al(I), la densité électronique étant fixée à $n_e = 2 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, et l'épaisseur du milieu à 2 mm.

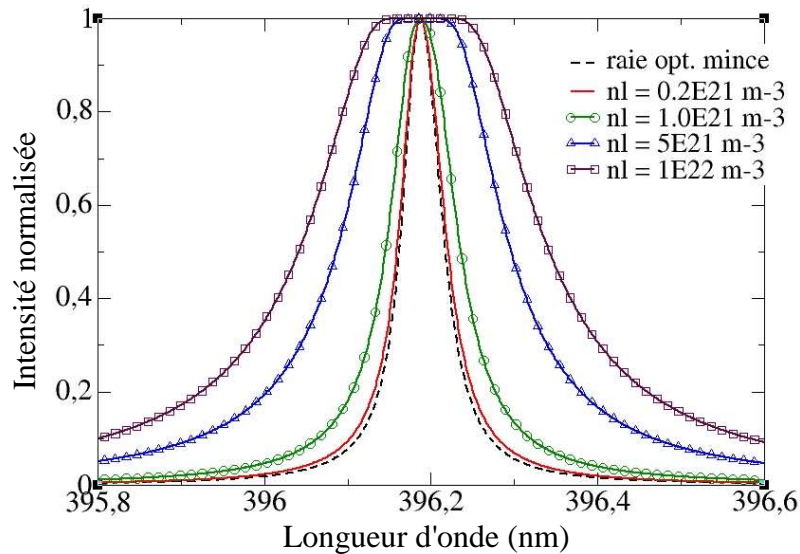


figure 3.5 : Influence de la densité de l'état fondamental sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm, émise d'un milieu homogène

On constate sur la figure 3.5 que le profil de raie d'Al(I) à 396.15 nm s'écarte du profil Lorentzien du fait de l'auto-absorption à partir d'une densité de l'état fondamental de l'atome d'aluminium de $2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. On comprend bien que les phénomènes d'auto-absorption et les déformations des profils de raie qui en résultent auront plus d'importance lorsque l'état inférieur de la transition est l'état fondamental ou un état métastable.

Nous allons à présent étudier l'influence des gradients de densité sur les profils des raies spectrales.

3.2.b.β Influence des gradients de densité

Dans ce paragraphe, nous allons considérer que la répartition spatiale des densités d'espèces selon Ox suit une loi gaussienne :

$$n_i(x) = n_{i0} \exp\left(-4 \ln 2 \frac{x^2}{\sigma_i^2}\right) \quad \text{eq. 3.15}$$

où $i = e, l, u$ pour la densité électronique, de l'état inférieur, et de l'état supérieur de la transition respectivement, σ_i étant la largeur à mi-hauteur de ces répartitions spatiales. En

considérant que l'excitation des espèces est due aux collisions avec les électrons (voir chapitre 1), on peut faire l'hypothèse que les électrons et les états excités sont répartis selon la même distribution spatiale :

$$\sigma_e = \sigma_u \quad \text{eq. 3.16}$$

• **milieu optiquement mince :**

Nous avons vu que dans ce cas, le profil de la raie émise est lorentzien (si on néglige l'élargissement dû aux ions). Etant donné que la densité des électrons varie selon la ligne de visée, ce profil se met sous la forme :

$$f(x, \lambda) = \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\lambda - \lambda_{ul} - \Delta\lambda_{\text{shift}}(x)}{\Delta\lambda_{\text{width}}(x)} \right)^2} \quad \text{eq. 3.17}$$

avec $\Delta\lambda_{\text{width}}(x) \sim w n_e(x)$ et $\Delta\lambda_{\text{shift}}(x) \sim d n_e(x)$, w et d étant les paramètres de Griem. Afin de quantifier l'influence de la valeur du gradient de densité électronique au bord du plasma, nous avons représenté sur la figure 3.6 la raie d'Al(I) pour différentes valeurs de la densité électronique au centre du plasma $n_e(0)$. Ainsi, la valeur du gradient au bord du plasma s'écrit :

$$\left. \frac{dn_e}{dx} \right|_{x=\sigma_e/2} = -2 \ln 2 \left(\frac{n_e(0)}{\sigma_e} \right) \quad \text{eq. 3.18}$$

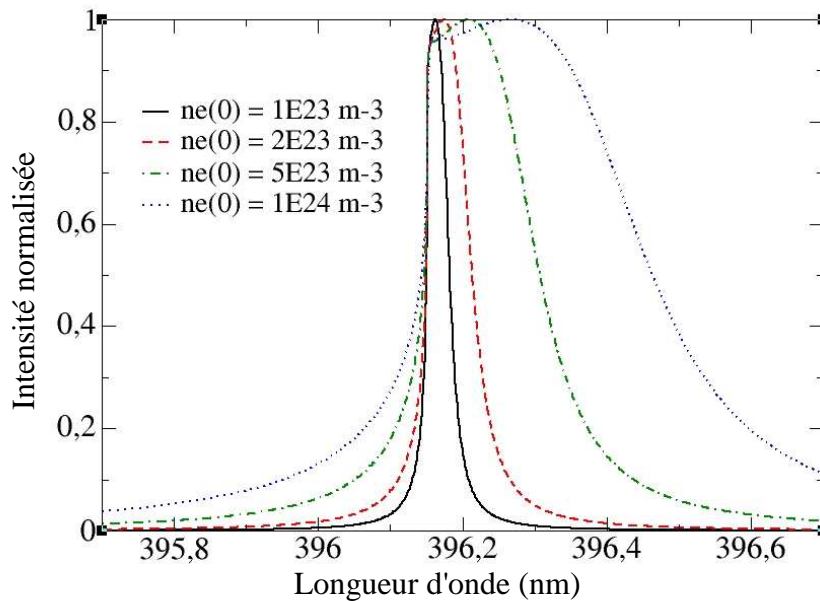


figure 3.6 : Influence du gradient de densité électronique au bord du plasma sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm

Les valeurs des densités électroniques sont typiquement celles que l'on obtient dans les plasmas créés par laser. Nous constatons à partir de la figure 3.6 que les gradients aux bords du plasma conduisent à de très fortes déformations que l'on observera expérimentalement (voir chapitre 5 et 6). Comme nous l'avons dit précédemment, les profils

de la figure 3.6 ne tiennent pas compte de l'élargissement et dû décalage spectral du aux ions. Nous allons donc dans la figure 3.7 évaluer leur influence.

Dans la figure 3.7, nous avons comparé les profils de raie pour les mêmes valeurs de densité électronique que celles données sur la figure 3.6, avec et sans l'effet Stark dû aux ions.

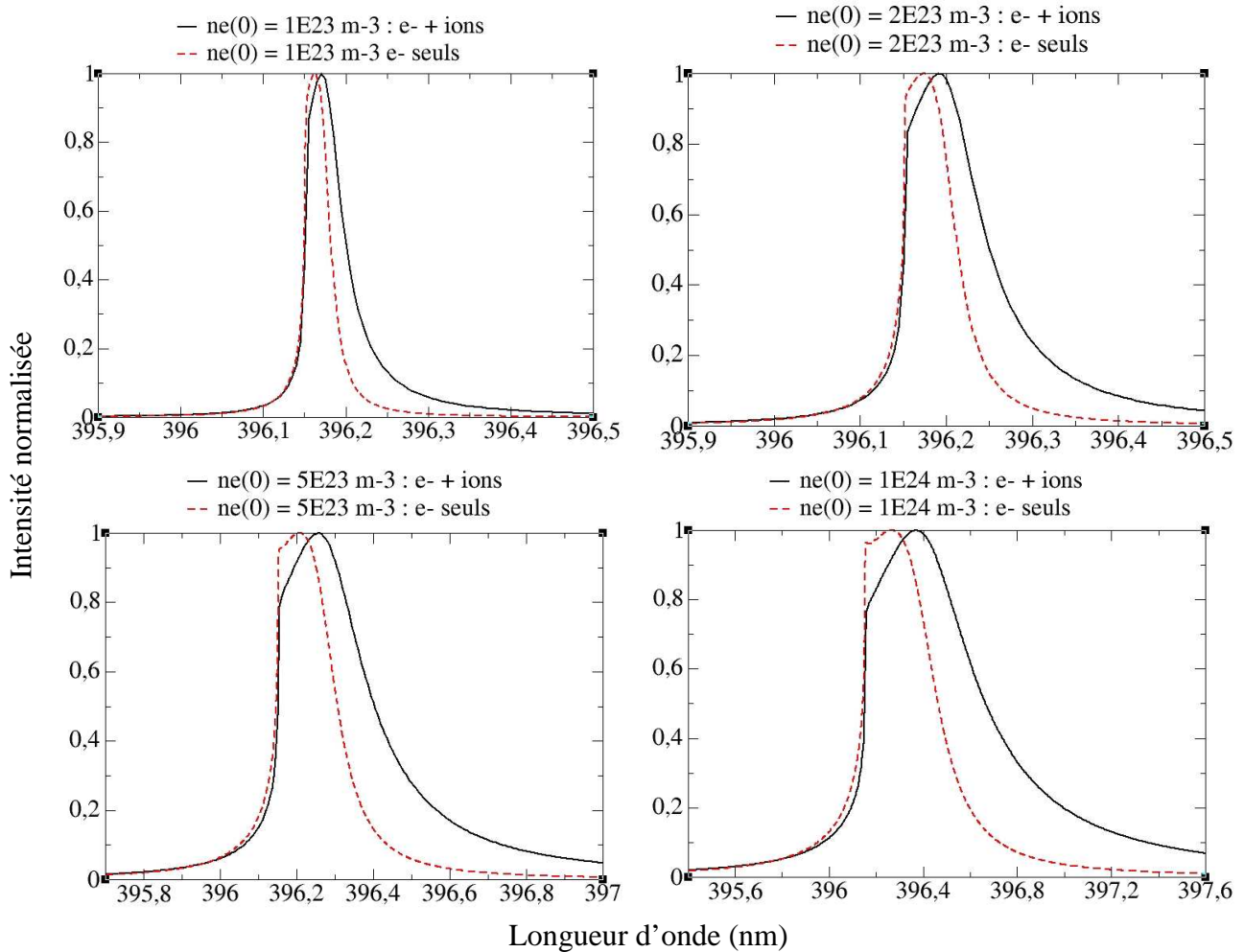


figure 3.7 : Influence de l'effet des ions sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm

La figure 3.7 représente donc les effets conjugués des gradients de densité électronique et des ions. Les spectres de la figure 3.7 présentent une discontinuité de leur dérivée à la longueur d'onde fondamentale de la transition. Cet effet, d'origine purement numérique, est dû à la condition aux limites imposée à la distribution spatiale de la densité électronique. En effet, l'élargissement de la raie n'est jamais nul comme nous l'avons mentionné au paragraphe 3.1. Nous avons pris comme élargissement minimum du profil de la raie la valeur de l'élargissement Doppler à 300 K. Cette discontinuité disparaîtra avec la convolution par la fonction d'appareil, et n'a pas d'influence sur l'interprétation des spectres enregistrés.

- **Milieu inhomogène et optiquement épais ; spectres d'émission :**

Considérons à présent le cas le plus général qui correspond à un milieu présentant des densités élevées avec des gradients sur les bords. Une telle situation est représentative de nos conditions expérimentales. Nous allons évaluer l'influence des différents paramètres d'entrée du programme sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm, en émission dans un premier temps.

Les densités des espèces suivent une distribution gaussienne (équation 3.15). Nous allons donc fixer les valeurs des densités au centre du plasma ($x = 0$) à des valeurs proches de celles rencontrées dans nos expériences (voir tableau I), puis nous allons étudier dans un premier temps l'influence des distributions spatiales relatives σ_e ; σ_u ; σ_l sur le profil de la raie. Nous pouvons d'ores et déjà limiter le nombre de cas à étudier si l'on considère que les espèces excitées sont produites par les collisions électroniques (voir équation 3.16). Introduisons le paramètre suivant :

$$r_1 = \frac{\sigma_l}{\sigma_u} \quad \text{eq. 3.19}$$

Si $r_1 = 1$, cela signifie que les densités de l'état résonnant et de l'état fondamental de la transition diminuent du centre au bord du plasma dans le même rapport, et donc que la température d'excitation définie par :

$$T_{ul} = \frac{E_u - E_l}{k \ln \left[\frac{g_u n_l}{g_l n_u} \right]} \quad \text{eq. 3.20}$$

reste constante selon la direction d'intégration Ox . En revanche, lorsque $r_1 > 1$, la température d'excitation diminue au bords du plasma. Sur la figure 3.8, nous avons représenté le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm pour différentes valeurs du paramètre r_1 . Les densités au centre du plasma ont été fixées aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} n_u(0) &= 1 \times 10^{19} \text{ m}^{-3} \\ n_l(0) &= 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3} \\ n_e(0) &= 5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} \\ \sigma_e &= \sigma_u = 1.5 \text{ mm} \end{aligned}$$

Tableau 3.1 : paramètres de la simulation

En tenant uniquement compte de l'effet Stark dû aux électrons, nous obtenons :

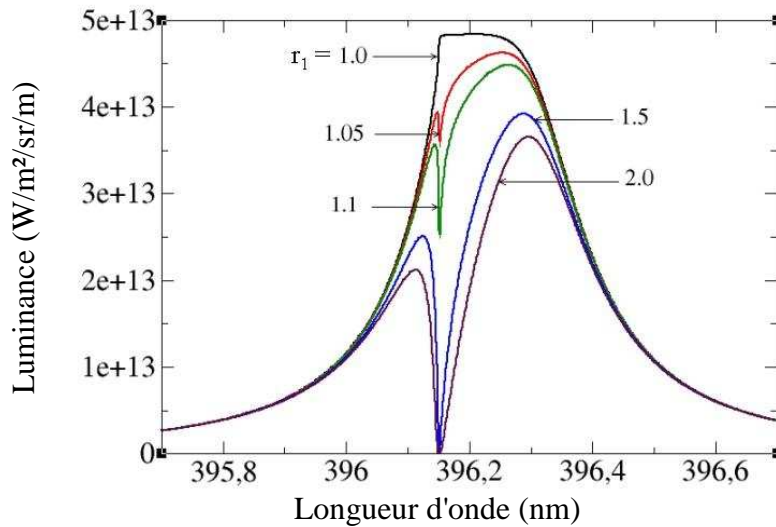


figure 3.8 : Influence du paramètre r_1 sur le profil de la raie d'Al I à 396.15 nm

On constate à partir de la figure 3.8, que lorsque $r_1 = 1$ la raie est élargie par auto-absorption et l'on retrouve ainsi le plateau au sommet de la raie caractéristique de cet effet. L'asymétrie de la raie est due aux gradients de densité électronique aux bords. Lorsque $r_1 > 1$, on observe tout d'abord une diminution de la luminance globale de la raie. De plus, on observe une chute de la luminance de la raie autour de la longueur d'onde fondamentale de la transition. C'est donc la diminution de la température d'excitation T_{ul} aux bords du plasma qui est responsable de la diminution de luminance au centre de la raie. Cette diminution est d'autant plus grande que r_1 est grand, c'est à dire que le gradient de température d'excitation au bord du plasma est fort.

Par ailleurs, on constate, toujours sur la figure 3.8, que le pic d'absorption a toujours lieu à la même position spectrale, et que sa largeur est très faible. En effet, cela est dû au fait que l'absorption a lieu sur le bord du plasma (se trouvant face à l'observateur) où la densité électronique est trop faible pour induire un décalage ainsi qu'un élargissement spectral par effet Stark.

Il faut, dans la suite de cette étude paramétrique considérer le cas qui correspond à la situation physique que nous avons le plus souvent rencontrée, c'est à dire lorsque $r_1 > 1$. Nous prendrons dans la suite $r_1 = 2$, ce qui physiquement correspond à un plasma d'aluminium totalement ionisé entouré d'une vapeur d'aluminium.

L'évolution du profil spectral de la raie en fonction de la distance parcourue dans le plasma est donnée sur la figure suivante :

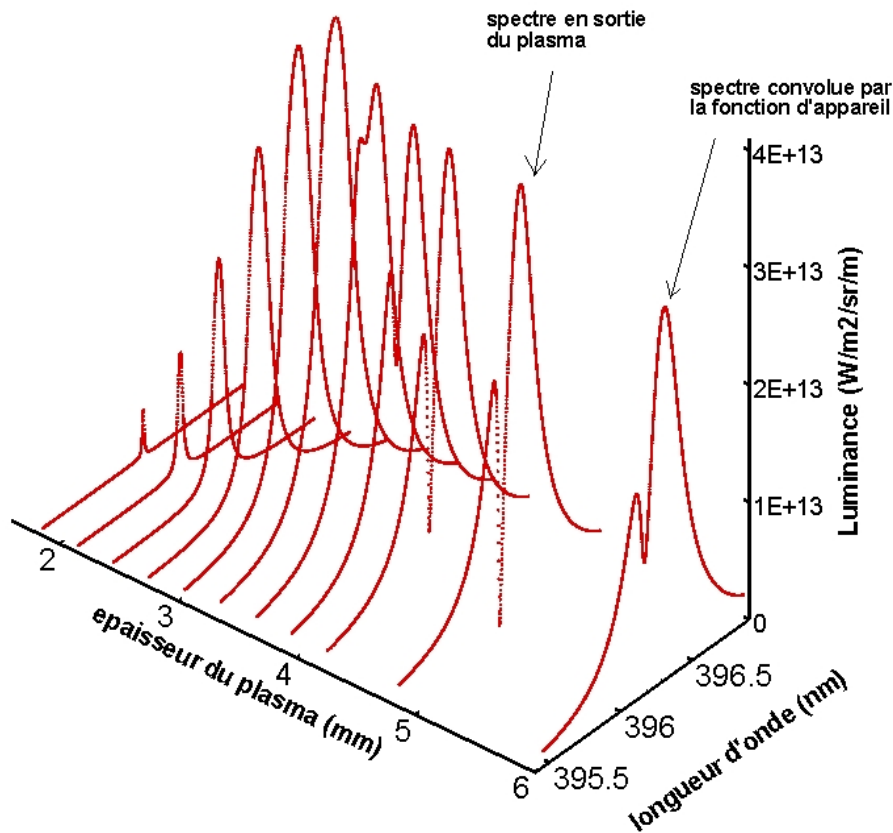


figure 3.9 : Evolution spatiale du profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm le long de la ligne de visée (Ox). Les paramètres de la simulation sont ceux du tableau 3.1 avec $r_1=2$.

La figure 3.9 montre que la luminance de la raie augmente avec la distance parcourue dans le plasma, et atteint son maximum pour 3.2 mm, c'est à dire environ à la moitié de la distance parcourue. Après cette abscisse, on constate que la luminance globale de la raie diminue du fait des effets d'auto-absorption, cette diminution étant plus importante à la longueur d'onde fondamentale de la raie comme nous l'avons mentionné plus haut. Au delà de $x = 5$ mm, le profil de la raie n'est plus modifié par le milieu (dont l'épaisseur totale est de 6 mm).

Sur la figure 3.10, nous avons tracé le profil de la raie d'Al(I) (en sortie du plasma) pour différentes valeurs de la densité électronique au centre du plasma, les autres paramètres d'entrée du programme étant les mêmes que ceux du tableau 3.1 (toujours avec $r_1 = 2$).

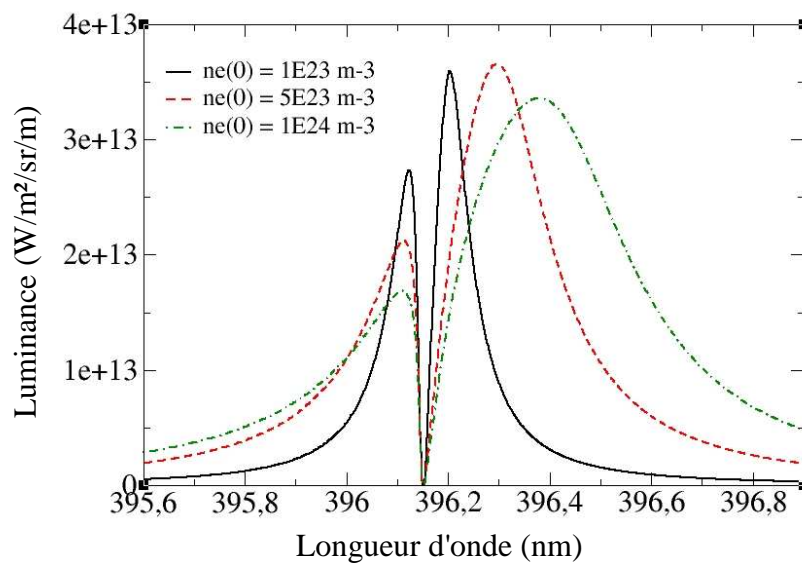


figure 3.10 : Influence de la densité électronique au centre du plasma sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm avec $r_1 = 2$

La figure 3.10 montre l'influence de la densité électronique au centre, mais aussi du gradient de densité électronique sur les bords du plasma, donné par la relation 3.18. Ainsi, on constate que lorsque la densité électronique augmente, l'écart spectral entre la longueur d'onde fondamentale de la raie et le maximum de celle-ci augmente de manière proportionnelle, et le décalage s'effectue vers le rouge conformément au signe positif du paramètre de décalage par effet Stark d_e (voir équation 3.9).

Nous allons maintenant évaluer l'influence de la densité de l'état inférieur de la transition sur le profil de la raie. Les paramètres sont les mêmes que ceux donnés sur le tableau 3.1 (avec $r_1 = 2$), mais à présent nous allons faire varier $n_l(0)$.

Afin de pouvoir comparer plus aisément les profils, nous avons normalisé l'intensité de ceux-ci. On observe sur la figure 3.11 que l'augmentation de la densité de l'état fondamental entraîne une augmentation de la profondeur du pic d'absorption, ainsi qu'un élargissement de celui-ci.

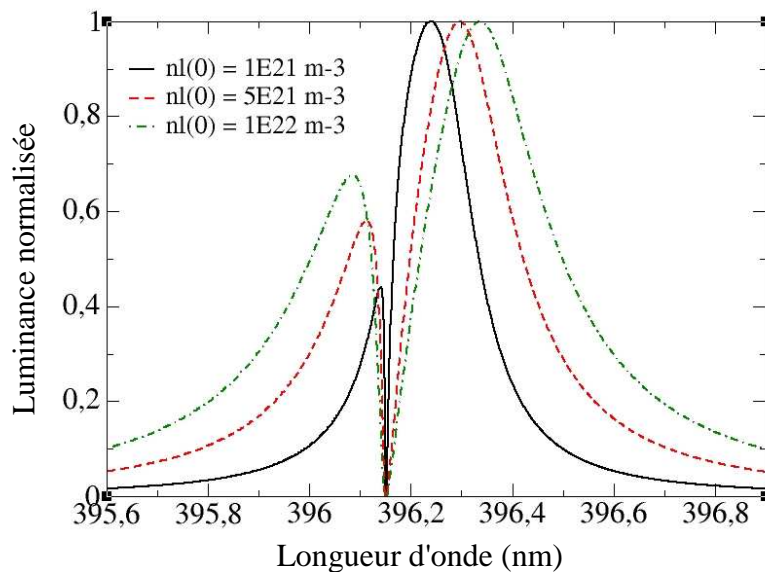


figure 3.11 : Influence de la densité de l'état fondamental au centre du plasma sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm avec $r_1 = 2$

Ainsi, comme nous pouvons le constater à partir de la figure 3.11, la détermination de n_l se fera à partir de la forme du pic d'absorption de la raie, dont la largeur est de l'ordre de 0.08 nm. On comprend qu'une détermination précise de n_l ne pourra se faire que si la fonction d'appareil est très petite devant cette valeur. Il faut donc étudier l'influence de celle-ci sur le profil de la raie auto-absorbée.

Rappelons que la fonction d'appareil peut être assimilée à une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur égale à 0.04 nm. Sur la figure suivante, nous avons simulé le profil de la raie à 396.15 nm (toujours d'après les valeurs du tableau I, et avec $r_1 = 2$) pour différentes valeurs de la fonction d'appareil :

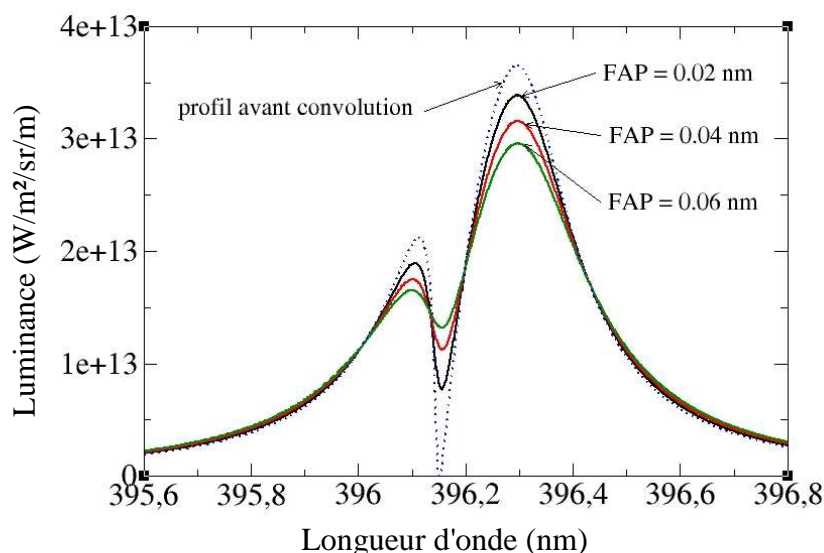


figure 3.12 : Influence de la fonction d'appareil sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm. Les paramètres de la simulation sont indiqués dans le tableau 3.1 avec $r_1 = 2$

On constate d'après la figure 3.12 que la fonction d'appareil a une très forte influence sur le profil de la raie, notamment autour de la fréquence fondamentale. Comme nous avons

pu le constater sur la figure 3.11, la densité de l'état fondamental de la transition peut être déterminée en simulant la largeur (et la profondeur) du pic d'absorption. Or, la figure 3.12 montre que la fonction d'appareil impose cette largeur. Ainsi, la détermination de la distribution de la densité des états fondamentaux de la transition sera soumise à une forte incertitude si la fonction d'appareil n'est pas connue avec précision.

Nous allons à présent étudier l'influence des ions sur le profil spectral de la raie auto-absorbée d'Al(I) à 396.15 nm. Pour cette simulation, nous avons utilisé comme paramètres d'entrée du programme ceux du tableau 3.1, avec $r_1 = 2$. Nous avons remplacé le profil Lorentzien donné par l'équation 3.17 par l'expression générale 3.1.

Il est important d'étudier l'influence des ions sur le profil de raie étant donné les degrés d'ionisation élevés obtenus dans les plasmas produits par laser.

La figure 3.13 montre que les ions induisent une nette déformation des profils auto-absorbés. Aussi, lors de la détermination des distributions des densités par comparaison entre spectres expérimentaux et spectres synthétiques, le fait de négliger l'effet des ions implique que les densités (électrons, états excités et fondamentaux) seront surestimées.

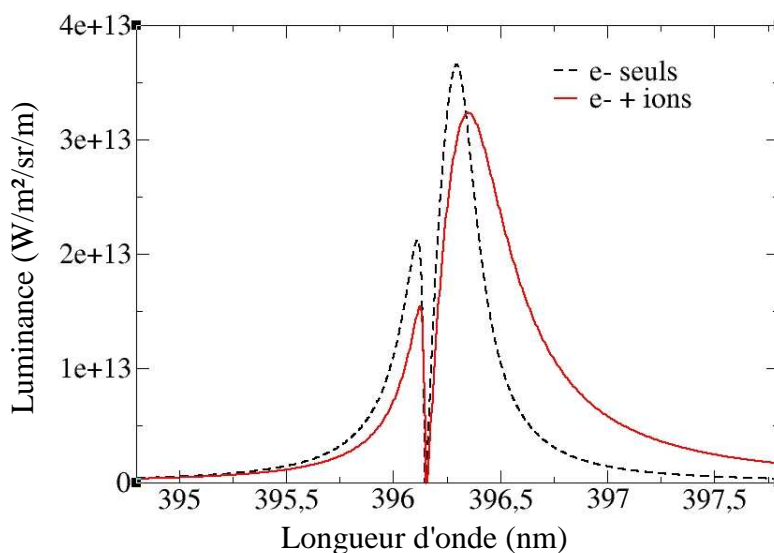


figure 3.13 : Influence des ions sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm. Les paramètres de la simulation sont indiqués dans le tableau I avec $r_1 = 2$.

L'étude paramétrique qui précède nous indique qu'il est possible, en comparant les spectres expérimentaux avec le résultat de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif, de déterminer les densités des espèces ainsi que leur répartition spatiale. Plus particulièrement, lorsque la densité de l'état fondamental est suffisamment élevée (supérieure à $5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ d'après la figure 3.5), et que le gradient de température d'excitation au bord du plasma est important ($r_1 \approx 1.5$ à 2), le pic d'absorption de la raie permet de déterminer la distribution de l'état fondamental de la transition considérée.

L'état fondamental est très important en cinétique chimique du fait de sa densité élevée. En effet, si l'on considère une température d'excitation dans un plasma créé par impulsion laser de l'ordre de 10 000 K entre l'état fondamental et l'état résonant de l'atome d'aluminium, la densité de l'état excité est cent fois plus faible que celle de l'état fondamental. Une détermination précise de la distribution de l'état fondamental est donc nécessaire pour prédire la cinétique chimique dans ce type de plasma.

Ainsi, une façon de déterminer avec précision la distribution de l'état fondamental est donc de réaliser une expérience d'absorption, qui de plus, permet d'obtenir des profils moins déformés, et moins sensibles à la fonction d'appareil que les spectres d'émission.

- **Milieu inhomogène et optiquement épais ; spectres d'absorption :**

Nous allons faire la même étude paramétrique que précédemment, mais en considérant une expérience en absorption.

Pour cette étude, nous allons considérer que la condition initiale nécessaire à l'intégration de l'équation de transfert radiatif (équation 3.13) n'est plus $L(x=0,\lambda) = 0$, elle devient :

$$L(x=0,\lambda) = 1.0 \times 10^{14} \text{ (W/m}^2\text{/sr/m)} \quad \text{eq. 3.21}$$

ce qui signifie que l'on éclaire le plasma produit avec une source intense et de distribution spectrale constante autour de la longueur d'onde fondamentale de la transition. Comme précédemment, les paramètres d'entrée du programme seront ceux du tableau 3.1 avec $r_1 = 2$ et la condition 3.21. Le profil de raie sera considéré comme Lorentzien (équation 3.17), l'influence des ions sera étudiée à la fin de ce paragraphe.

Dans un premier temps, nous allons évaluer l'influence du paramètre r_1 . Les spectres d'absorption correspondant à différentes valeurs de ce paramètre sont donnés sur la figure suivante :

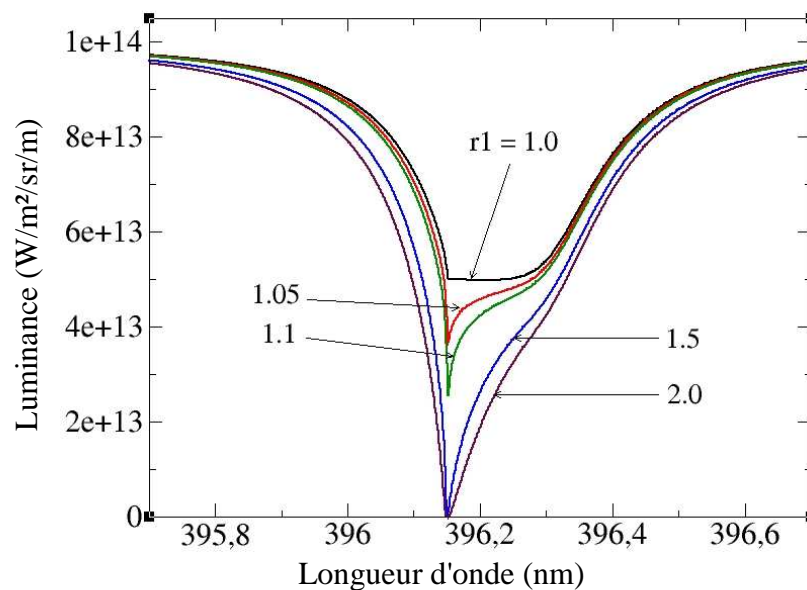


figure 3.14 : Influence du paramètre r_1 sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm. Les paramètres de la simulation sont indiqués dans le tableau 3.1

Comme en émission, nous constatons que le profil d'absorption de la raie possède un minimum de luminance pour la longueur d'onde fondamentale de la transition. Nous constatons aussi que le pic d'absorption est d'autant plus profond que r_1 est grand, c'est à dire que le gradient de température d'excitation au bord du plasma est fort.

La figure 3.14 indique aussi que le profil de la raie d'absorption possède une forme asymétrique. Cette asymétrie étant due, comme nous l'avons vu dans le cas d'émission, aux gradients de densité électronique (défini par l'équation 3.18) aux bords du plasma.

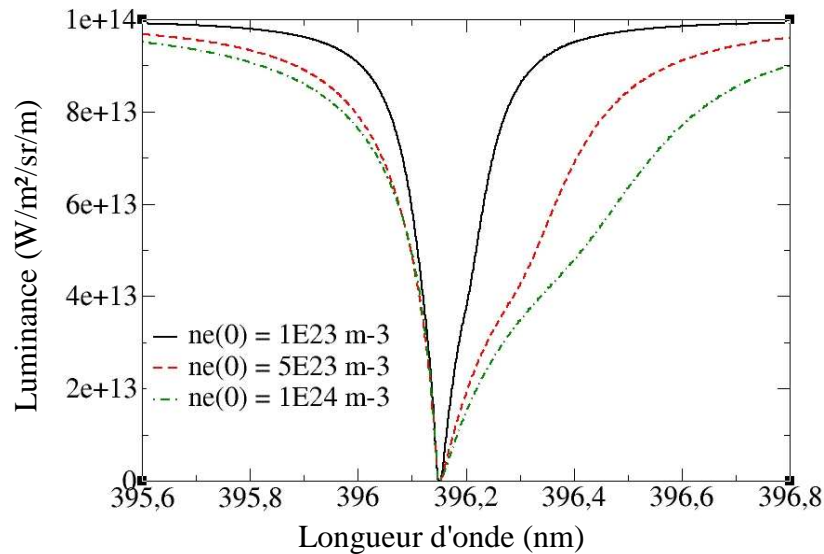


figure 3.15 : Influence de la densité électronique au centre du plasma. Les paramètres de la simulation sont indiqués dans le tableau 3.1 avec $r_1 = 2$

Ainsi, sur la figure 3.15, nous avons tracé le profil de la raie d'absorption pour différentes valeurs de la densité électronique au centre du plasma, liée aux gradients aux bords du plasma par la relation 3.18. Nous constatons que le pic d'absorption se situe toujours à la longueur d'onde fondamentale de la transition, ceci étant dû au fait que la densité électronique sur les bords du plasma est trop faible pour créer un élargissement et un décalage spectral par effet Stark. Ainsi, plus la densité électronique est élevée, plus l'asymétrie est importante vers les grandes longueurs d'ondes, conformément au signe positif du paramètre d de Griem [1].

Sur la figure suivante, nous allons étudier l'évolution du profil d'absorption au cours de sa traversée du plasma. Les paramètres de la simulation seront les mêmes que ceux du tableau 3.1 avec $r_1 = 2$.

On peut alors constater sur la figure 3.16 que la luminance à la longueur d'onde fondamentale de la transition est nulle quelques dixièmes de millimètre seulement après la traversée de la vapeur d'aluminium entourant le plasma. Puis, lorsque l'épaisseur du plasma traversée augmente, on constate que la profondeur du creux d'absorption diminue, ceci étant dû à la présence des états excités. Lorsque les états excités diminuent à nouveau, le creux de la raie d'absorption diminue jusqu'à s'annuler à nouveau à partir de $x = 5$ mm.

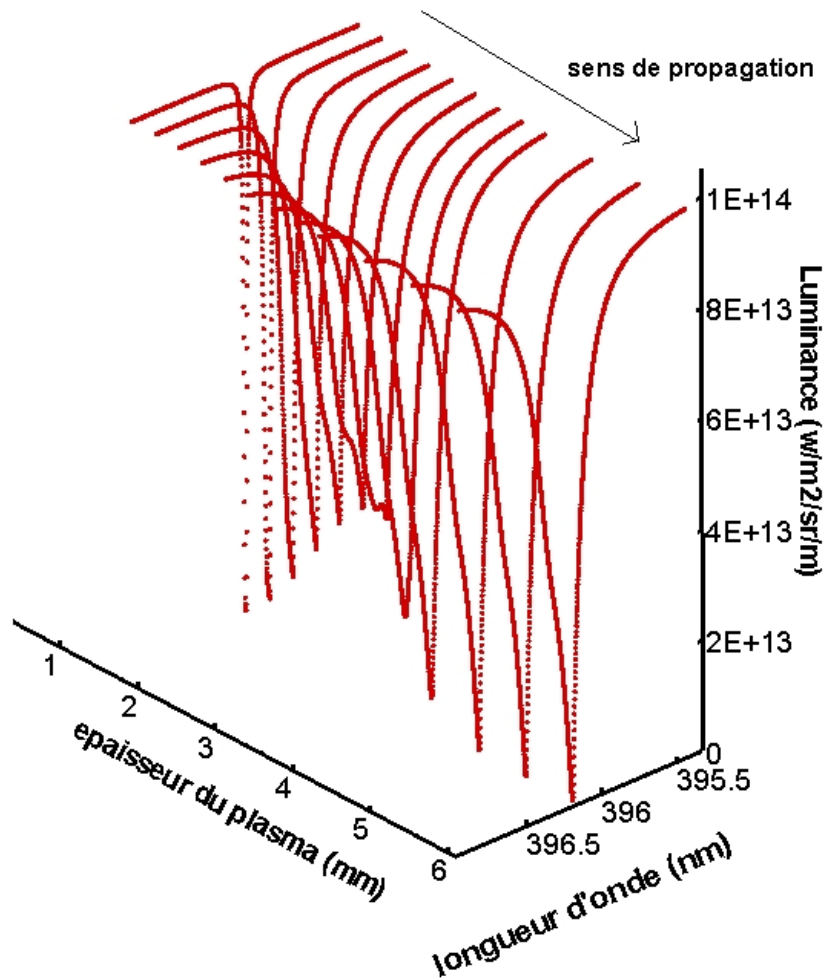


figure 3.16 : Evolution spatiale du profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm le long de la ligne de visée (Ox). Les paramètres de la simulation sont ceux du tableau 3.1 avec $r_1=2$

La figure 3.16 nous montre l'importance de la distribution des états excités sur le profil de la raie d'absorption. Plus particulièrement, on observe qu'au centre du plasma, les densités élevées des états excités entraînent une diminution du creux d'absorption de la raie.

Dans une expérience d'absorption, il est admis que la luminance émise par les états excités est négligée lorsque celle-ci est inférieure ou égale au dixième de la luminance de la source d'absorption, mais nous venons de voir que leur présence modifie tout de même le profil de la raie. Il est donc nécessaire d'évaluer l'effet de la densité de l'état excité de la transition sur les profils spectraux :

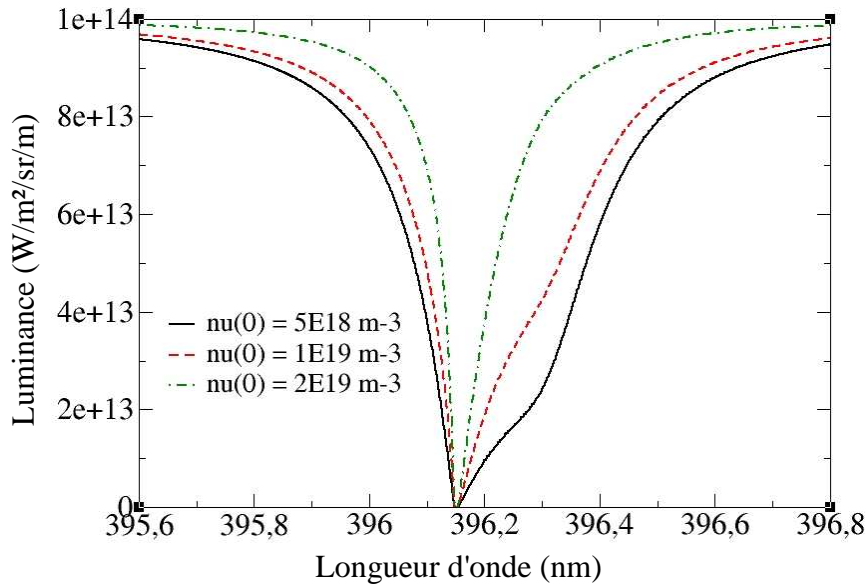


figure 3.17 : Influence de la densité de l'état excité de la transition au centre du plasma, les paramètres sont donnés par le tableau 3.1 avec $r_1 = 2$

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'augmentation de la densité de l'état excité de la transition a pour effet de diminuer l'épaisseur optique du milieu, ce qui se traduit ici par une diminution de la largeur spectrale du profil.

Etudions à présent sur la figure 3.18, l'influence de la densité des états fondamentaux au centre du plasma sur le profil de la raie.

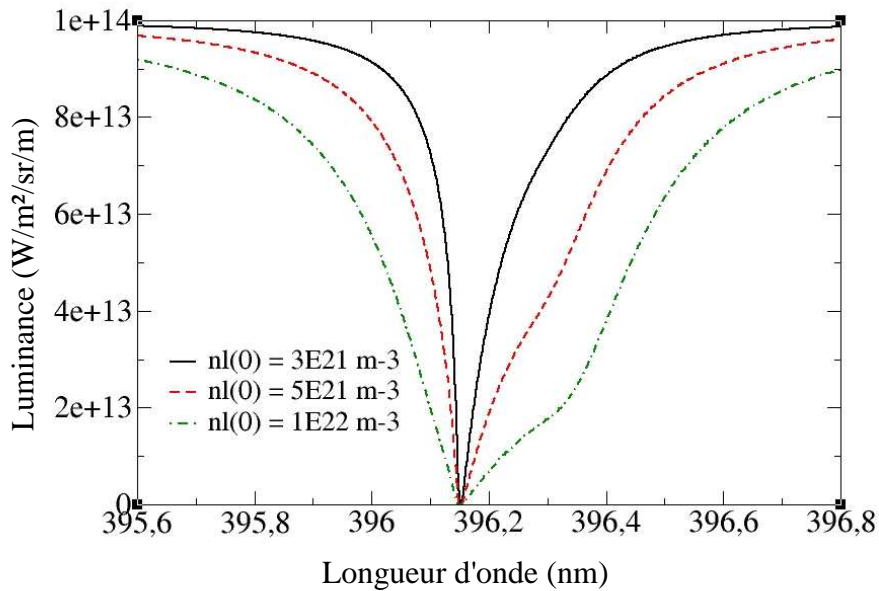


figure 3.18 : Influence de la densité de l'état fondamental de la transition au centre du plasma, les paramètres sont donnés par le tableau 3.1 avec $r_1 = 2$

Nous constatons clairement une augmentation de l'épaisseur optique du milieu, qui se traduit par un élargissement de la raie d'absorption lorsque la densité de l'état fondamental augmente. La même constatation a été faite à propos des raies en émission (voir figure 3.11).

Comme nous l'avons signalé au début de ce paragraphe, la fonction d'appareil a moins d'influence sur les raies d'absorption que sur les raies d'émission, ce que nous pouvons constater sur la figure 3.19 :

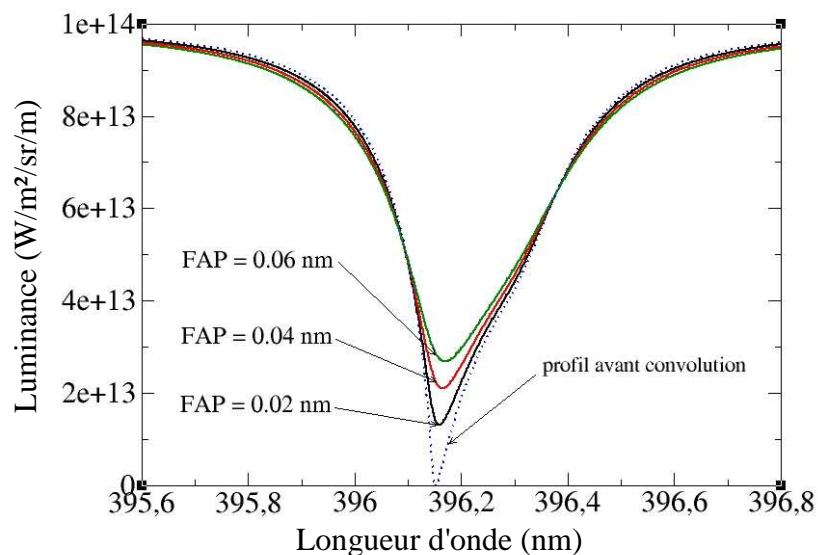


figure 3.19: Influence de la fonction d'appareil sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm, les paramètres de la simulation sont donnés par le tableau 3.1 avec $r_1 = 2$

Les effets combinés du décalage spectral par effet Stark et du gradient de densité électronique aux bords du plasma induit la forme asymétrique de la raie d'absorption. Néanmoins, les profils des raies d'absorption sont nettement moins sensibles au paramètre de Griem d que les raies d'émission.

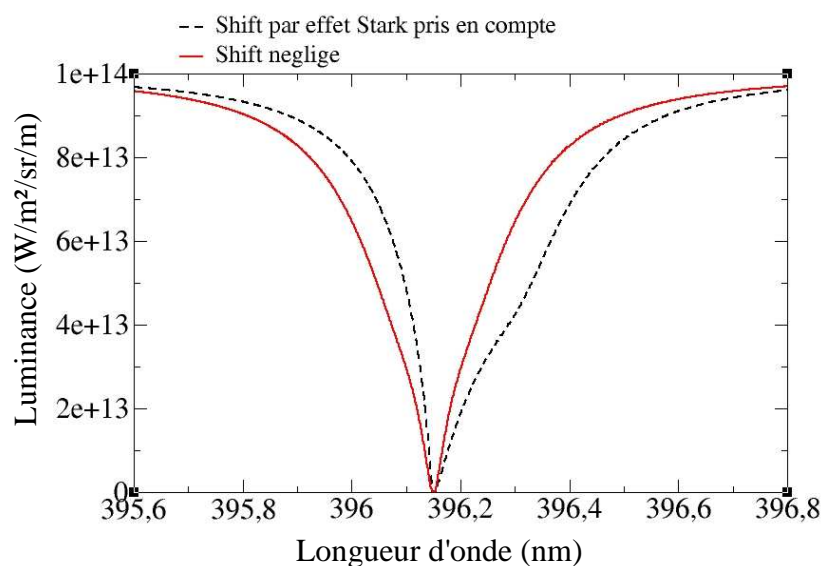


figure 3.20 : Influence du décalage spectral par effet Stark sur le profil de la raie d'Al(I), les paramètres de la simulation sont donnés par le tableau 3.1 avec $r_1 = 2$

Afin de confirmer cette assertion, nous avons tracé sur la figure 3.20 la raie d'absorption d'Al(I) à 396.15 nm en prenant pour d_e l'expression 3.9 d'une part, puis en négligeant le décalage spectral en posant $d_e = 0$ d'autre part. On vérifie alors que lorsque $d_e = 0$, la raie d'absorption devient symétrique. Contrairement au cas des raies auto-absorbées, les raies d'absorption sont beaucoup moins sensibles au paramètre de Griem d , et donc aux éventuelles incertitudes liées à sa détermination (expérimentale ou théorique).

Avant de conclure sur ce chapitre, nous allons évaluer l'influence des ions sur le profil de la raie d'absorption d'Al(I) à 396.15 nm. Rappelons que jusqu'à présent nous avons négligé leur influence. Nous avons donc comparé sur la figure 3.20 les raies d'absorption de la transition d'Al(I) à 396.15 nm en tenant compte et sans tenir compte de l'effet des ions sur le profil de raie :

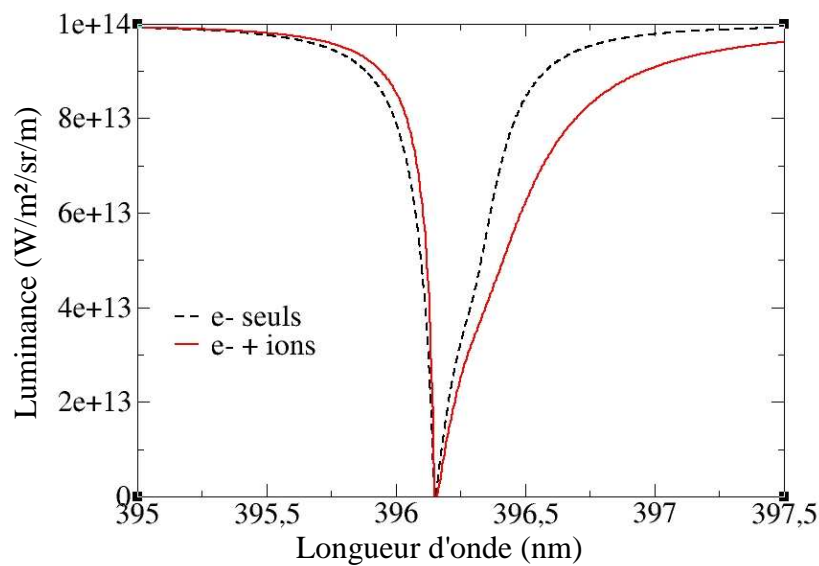


figure 3.21 : Influence des ions sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm. Les paramètres de la simulation sont indiqués dans le tableau 3.1 avec $r_1 = 2$

Comme pour la raie d'émission, nous constatons que les ions ont pour effet d'induire un élargissement supplémentaire, ce qui implique que la densité électronique, et les densités des deux états de la transition seront surestimées si l'on ne tient pas compte des ions lors de la simulation des spectres expérimentaux.

Ce chapitre nous a permis de comprendre et de quantifier les différentes causes d'élargissement et de déformation des raies spectrales. Nous avons montré qu'il est possible de déterminer les densités des espèces ainsi que leur répartition spatiale en comparant les spectres expérimentaux avec le résultat de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif.

Nous avons aussi montré l'importance de la détermination de la population de l'état fondamental de la transition pour la compréhension de la cinétique chimique du plasma, et deux méthodes ont été mises en évidence pour déterminer cette densité : la simulation des spectres d'émission auto-absorbées et des spectres d'absorption.

En ce qui concerne les profils des raies auto-absorbées, nous avons montré que la fonction d'appareil impose la profondeur et la largeur du pic d'absorption, ce qui introduit une forte incertitude sur la détermination de la densité de l'état fondamental.

De manière à obtenir plus de précision sur la détermination de la densité des fondamentaux, nous avons suggéré la possibilité de réaliser les expériences en absorption, et nous avons étudié les profils synthétiques de la raie d'Al(I) à 396.15 nm. Nous avons ainsi montré que les profils d'absorption étaient moins sensibles à la fonction d'appareil.

Les études paramétriques ont été menées en prenant comme valeurs d'entrée du programme (densités, distributions spatiales) celles couramment obtenues dans les plasmas induits par laser nano-secondes. A titre d'exemple, Barthélemy et al. [8]. ont étudié l'évolution spatio-temporelle d'un plasma d'aluminium créé par impulsion laser nano-secondes. Ils ont obtenu des densités électroniques comprises entre 10^{23} et 10^{24} m⁻³, et des températures d'excitation comprises entre 5 000 et 10 000 K.

En ce qui concerne le choix des distributions spatiales des densités, nous avons supposé des distributions Gaussiennes de la même façon que Sakka et al. [10]. Karabourniotis [11] a choisi des distributions spatiales plus complexes, et a simulé des profils de raies auto-absorbées de mercure. Notons aussi que Hermann et al. [12] ont simulé des profils de raies auto-absorbées de titane à partir d'un modèle à deux températures. Ces travaux montrent que les fondamentaux sont répartis sur une zone plus étendue que les atomes excités, impliquant une diminution de la température d'excitation et l'annulation de la luminance au centre de la raie.

Les chapitres suivants concernent l'étude expérimentale de plasmas produits par impulsion laser. Ainsi, nous allons dans le chapitre 4 détailler le dispositif expérimental utilisé. Dans le chapitre 5, nous étudierons la relaxation d'un plasma métallique (essentiellement composé d'aluminium) à pression réduite, et nous donnerons les évolutions spatio-temporelles de plusieurs densités d'espèces sur des échelles de temps relativement longues (quelques micro-secondes). Ensuite, nous étudierons la relaxation du plasma pour les temps courts (inférieurs à quelques centaines de nano-secondes), ce qui nous permettra de déterminer la densité des états fondamentaux.

Le chapitre 6 sera consacré à l'étude de la relaxation d'un plasma créé à la pression atmosphérique. Nous réaliserons des études en émission ainsi qu'en absorption.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] : Griem : Plasma spectroscopy. McGraw-Hill, New York, 1964
- [2] : S. Sahal-Bréchet : Impact theory of the broadening and shift of spectral lines due to electrons and ions in a plasma. *Astron. and Astrophys.* 1, 91-123 (1969)
- [3] : G. Ecker : Das Mikrofield in Gesamtheiten mit Coulombscher Wechselwirkung. *Zeitschrift für Physik*, Bd 148, S 593-606 (1957)
- [4] : B. Mozer and M. Beranger : Electric field distribution in an ionized gas. *Phys rev*, vol 115, no 3, 1959
- [5] : B. Mozer and M. Beranger : Electric field distribution in an ionized gas. II. *Phys rev*, vol 118, no 3, 1960
- [6] : J. Bengoechea et al. : Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 897-904
- [7] : N. Konjevic et al. : Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral atoms. *J. Phys. Chem. Ref. data*, vol 13, no 3, 1984
- [8] : O. Barthélemy et al. : Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 905-914
- [9] : L. Delair : Thèse, Université de Rouen
- [10] : Sakka et al. : Spatial population distribution of laser ablation species determined by self-reversed emission line profile. *J. Appl. Phys.*: vol 92, no 5, 2002
- [11] : D. Karabourniotis : Effect of spatial changes in broadening on self-absorbed lines and its impact on plasma diagnostics. *J Phys D: Appl Phys* 40 (2007) 6608-6625
- [12] : J. Hermann et al. : Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. *J. Appl. Phys.* 83, 691 (1998)

Chapitre 4 : SPECTROSCOPIE EXPERIMENTALE

Ce court chapitre présente le dispositif expérimental mis en œuvre. Dans un premier temps, nous allons donner les caractéristiques techniques du matériel utilisé. Nous ferons ensuite le bilan de tous les paramètres expérimentaux sur lesquels il est possible d'agir, et nous donnerons brièvement et de manière qualitative leur influence sur les spectres enregistrés.

4.1 Dispositif expérimental ; expériences en émission

Le dispositif expérimental est donné en figure 4.1 :

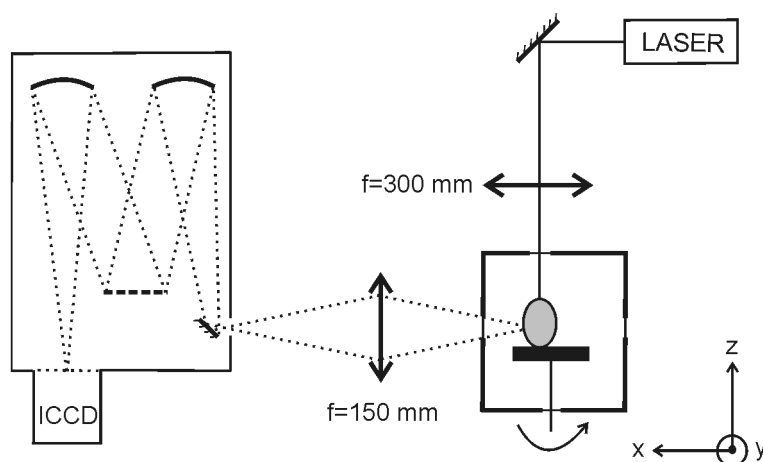


figure 4.1

Les impulsions sont générées par un laser (Quantel) Q-switch Nd:YAG (yttrium aluminium garnet dopé néodyme). Elles ont une énergie de 65 mJ et une durée de 4 ns. Un cristal de KTP placé à la sortie du laser permet de fournir un rayonnement de longueur d'onde égale à 532 nm. La divergence du faisceau est de 0.6 mrad. Les impulsions laser sont focalisées par une lentille de BK 7 de focale égale à 30 cm, produisant un faisceau d'environ 200 μm de diamètre dans le plan focal de la lentille.

Les impulsions laser sont focalisées sur une cible en aluminium (Al=95%, Cu=4%, Mg, Si=1%) en rotation de manière à éviter d'ablater la surface toujours au même endroit, ce qui aurait pour conséquence de modifier l'état de surface et les conditions de focalisation d'un tir laser à l'autre, causant ainsi la non-reproductibilité des signaux enregistrés.

Le plasma est créé dans une enceinte où la pression d'air résiduel peut varier entre 5 Pa et la pression atmosphérique. Cette enceinte est équipée de fenêtres en quartz. Le rayonnement émis est collecté par une lentille en quartz de focale égale à 15 cm, et l'image du plasma est formée dans le plan de la fente d'entrée du spectromètre, dont l'ouverture est fixée à 50 μm . Cette largeur est aussi la résolution spatiale de notre système optique (selon l'axe Oz) le grandissement étant égal à l'unité.

Le spectromètre utilisé (Acton) a une configuration du type Czerny-Turner, sa focale est de 75 cm. Les miroirs sphériques sont en aluminium. Le réseau utilisé est un réseau holographique, optimisé pour l'utilisation dans le domaine de l'ultraviolet.

Le rayonnement est détecté par une caméra intensifiée (ICCD), dont la plage de fonctionnement s'étend de 200 à 800 nm. Les pixels de la caméra possèdent une largeur de 24 μm , et fixent la résolution spatiale selon Oy . Cette caméra permet d'acquérir des signaux sur

des temps très courts ($t_g = 7$ ns minimum). Le déclenchement de l'acquisition s'effectue à partir de la tension de commande appliquée à la cellule Pockels du laser. Le délai minimum (t_d) entre cette tension de commande et le déclenchement de la caméra est de 25 ns.

Les temps d'acquisition étant courts, les niveaux des signaux enregistrés sont faibles. De manière à augmenter le rapport signal / bruit, nous pouvons additionner autant de signaux que voulus sur la matrice CCD.

Les signaux sont enregistrés par le système d'exploitation (WinSpec), et convertis en luminance ($W/m^2/sr/nm$) grâce au signal de calibration obtenu en disposant une lampe à ruban de tungstène à l'endroit où se crée le plasma.

La fonction d'appareil a été déterminée en enregistrant les raies isolées du mercure à 312.57 et 404.66 nm issues d'une lampe basse pression. Dans les deux cas, la fonction d'appareil est une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur égale à 0.04 nm.

Les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- la longueur d'onde des impulsions laser (λ_{laser})
- la durée des impulsions (τ)
- la distance entre le plan focal de la lentille et la surface de la cible (d)
- le retard entre l'impulsion laser et le déclenchement de l'acquisition du spectre (t_d)
- la distance entre l'axe d'imagerie et la surface ablatée (z)
- la pression dans l'enceinte (P)
- la nature du gaz

4.2 Influence des paramètres expérimentaux

- **Influence de la longueur d'onde du laser :**

Il est difficile d'étudier l'influence de la longueur d'onde du laser sur les spectres enregistrés, car le diamètre d'un faisceau gaussien dépend de la longueur d'onde du rayonnement. Ainsi, lorsque la longueur du laser est modifiée, les conditions de focalisation et par conséquent l'intensité des signaux détectés le sont aussi.

Bathélemy et al. [1] ont étudié l'influence de la longueur d'onde de l'impulsion laser sur la température et la densité électronique d'un plasma d'aluminium. Ainsi, ils ont réalisé plusieurs expériences pour des longueurs d'ondes différentes (1064, 532, 266 nm). Il apparaît que la densité électronique est quasiment la même quelque soit la longueur d'onde du laser, alors que la température d'excitation semble diminuer avec la longueur d'onde utilisée.

En revanche, ils observent une forte influence de la longueur d'onde du laser sur la vitesse d'expansion du plasma : plus la longueur d'onde du laser est grande, plus la vitesse d'expansion et le volume occupé par le plasma (au bout de quelques micro-secondes) est grand. Il apparaît aussi que la vitesse d'expansion du plasma devient subsonique au bout de 1 μs pour une longueur d'onde de 1064 nm, contre 200 ns seulement à 266 nm.

Komptsas et al. [2] ont réalisé des expériences d'ablation laser sur des sédiments, et ils ont observé que les raies spectrales étaient moins élargies (par effet Stark dû aux électrons) en utilisant un laser à 355 nm, qu'avec un laser à 1064 nm. En effet, rappelons que le Bremsstrahlung inverse, qui est le processus responsable de l'augmentation de la production d'électron libres est d'autant plus efficace que la longueur d'onde du rayonnement laser est grande.

- **Influence de la durée de l'impulsion du laser (τ) :**

Le Drogoff et al. [3] ont réalisé des expériences d'ablation laser sur des cibles en aluminium en régime femto-seconde. Cet article montre que l'émission du fond continu, caractéristique des premiers instants qui suivent l'impulsion laser, diminue plus rapidement que dans le cas de l'ablation nano-seconde. Cette caractéristique permet d'acquérir des signaux pour des retards (par rapport à l'impulsion laser) plus courts, où la luminance est plus élevée, permettant ainsi de diminuer le seuil de détection.

- **Influence du retard par rapport à l'impulsion laser (t_d) :**

Dans les premiers instants qui suivent l'impulsion laser ($t_d < 50$ ns), le plasma est totalement ionisé, et le rayonnement qu'il émet est continu sur une très large gamme spectrale. Ainsi, Borghese et al. [4] ont étudié l'évolution spatio-temporelle d'un plasma d'air créé à la pression atmosphérique pour des temps inférieurs à 200 ns. Ils ont obtenu des spectres intenses et continus entre 180 et 850 nm, et ont mesuré des températures allant jusqu'à 100 000 K. Costello et al. [5] ont mis en évidence la production de rayons X pendant l'impulsion laser (de durée nano-secondes), et ont estimé la valeur de la densité électronique et de la température des électrons pendant la phase de création à 10^{27} m⁻³ et 80 eV respectivement. La gamme spectrale étudiée par ces auteurs se situe entre 20 et 100 Å, des espèces ionisées jusqu'à 16 fois ont été détectées, et des luminances jusqu'à 10^{12} (W/m²/sr/nm) ont été mesurées.

Au bout de quelques dizaines de nano-secondes après l'impulsion laser, l'intensité du fond continu diminue, les transitions libre-libre laissent place aux transitions libre-liées, puis aux transitions entre les états liés des ions, et enfin entre les états liés des atomes.

Ainsi, Hermann et al. [6] ont mesuré des temps de vie de 75 ns pour les ions C(IV), 100 ns pour les ions C(III), et 160 ns pour les ions C(II) mettant en évidence la cascade de recombinaison du plasma.

Pour des applications de diagnostic de surface, on trouve dans la littérature des retards après l'impulsion laser de l'ordre de la micro-seconde. En effet, pour ce type d'application, les expérimentateurs choisissent souvent (voir chapitre 1, paragraphe 1.1) d'enregistrer des spectres avec des formes simples et régulières (lorentziennes), c'est à dire lorsque les densités des espèces du plasma sont suffisamment faibles pour que les effets d'auto-absorption et les effets liés aux gradients des densités induisent des déformations négligeables sur les profils des raies spectrales. Pour ces raisons, il y a peu de travaux dans la littérature consacrés à l'étude des raies spectrales pour les instants proches de l'impulsion laser ($t_d < 1$ μs).

- **Influence de la distance entre la surface de la cible et l'axe d'imagerie (z) :**

Du fait des forts gradients et densités au voisinage de la surface ablatée, les raies spectrales enregistrées à des distances inférieures à 1 mm de la surface se superposent à un fond continu intense. Ainsi, l'influence de la distance z sur les signaux a été étudiée par Khater et al. [7] dans le domaine des rayons X et pour des distances inférieures à 1 mm. Ils montrent que le fond continu diminue de façon significative à partir de 0.75 mm.

Pour des distances plus grandes par rapport à la cible, Harilal et al. [8] ont mesuré l'évolution spatio-temporelle de la température et de la densité des électrons d'un plasma d'étain. Ils ont montré que l'évolution spatiale des densités diminue en $1/z$, en revanche, la

température des électrons augmente à partir de 7 mm, et reste constante à partir de 10 mm. Pour de telles distances par rapport à la cible, l'interaction du plasma avec l'air ambiant favorise les phénomènes de recombinaison à trois corps, qui donnent aux atomes une énergie supérieure à celle qu'ils perdent par diffusion. Par ailleurs, la densité des électrons étant faible pour cette distance, les collisions sont moins nombreuses, ce qui peut causer un écart par rapport à l'équilibre thermodynamique local.

- **Influence de la pression dans l'enceinte :**

La pression et la nature du gaz environnant sont les paramètres qui vont le plus influencer la relaxation du plasma, et donc les signaux détectés pendant cette phase. Harilal et al. [9] ont photographié le panache d'un plasma d'aluminium à différents instants et pour différentes pressions d'air ambiant. Ils montrent que pour des pressions inférieures à 10 Pa, l'évolution du front lumineux du plasma en fonction du temps est linéaire. Ils estiment la vitesse d'expansion à quelques dizaines de km/s. Lorsque la pression atteint 100 Pa, l'interaction du plasma avec l'air ambiant conduit à une augmentation de l'intensité lumineuse sur le front du panache : c'est l'effet « chasse-neige ». Pour des pressions encore plus élevées (10 000 Pa), la dimension du plasma n'évolue pratiquement pas au cours du temps.

- **Influence de la nature du gaz :**

Aguilera et al. [10] ont comparé l'évolution temporelle de la température et de la densité électronique d'un plasma de fer pour différents gaz ambiants : hélium, air et argon. Ils ont montré que l'atmosphère d'argon conduit aux temps de relaxation de la température et de la densité électronique du plasma la plus grande devant l'air puis l'hélium.

- **Influence de la focalisation :**

Très souvent, les expériences de LIPS décrites dans la littérature sont effectuées en déplaçant de plusieurs millimètres le plan focal de la lentille à l'intérieur de la cible. En effet, lorsque la surface de la cible est dans le plan focal de la lentille, toute l'énergie de l'impulsion se trouve concentrée dans un petit volume produisant l'ablation d'une faible quantité de matière. La densité de la vapeur ablatée est alors très élevée, l'absorption du rayonnement laser par celle-ci est très importante, ce qui a pour conséquence de diminuer l'interaction entre la cible et le laser. Cet effet d'écran entraîne la diminution de la masse ablatée, et par conséquent diminue aussi l'intensité du rayonnement produit par le plasma du fait du faible nombre de particules émettrices.

En revanche, le fait d'augmenter la surface d'interaction avec la cible en défocalisant le faisceau laser (le plan focal étant déplacé à l'intérieur du matériau), a pour effet d'augmenter le couplage entre le rayonnement laser et la cible, permettant l'ablation d'une masse plus élevée, et donc un rayonnement émis par le plasma plus intense [11].

La taille du faisceau laser influe aussi sur la forme du plasma créé. Harilal et al. [12] ont montré que lorsque le spot laser est de petite dimension (60 μm), le plasma produit a une forme hémisphérique, alors que lorsque le spot est plus grand (280 μm), le plasma présente une forme cylindrique.

Dans les chapitres 5 et 6, nous allons analyser quantitativement la relaxation d'un plasma d'aluminium créé par impulsion nano-seconde sous basse pression et à la pression atmosphérique, et nous étudierons l'influence des paramètres décrits ci-dessus dans nos conditions expérimentales.

4.3 Expériences en absorption

Le chapitre 6 sera dédié à l'analyse quantitative de la relaxation d'un plasma d'aluminium à pression atmosphérique. Les expériences seront effectuées en émission et en absorption. Pour les expériences en absorption, la source utilisée sera le rayonnement continu d'un plasma d'aluminium créé par impulsion laser dont les caractéristiques sont :

- énergie par impulsion : 100 mJ
- durée des impulsions : 10 ns.

Les plasmas créés sur la cible sont séparés d'un centimètre :

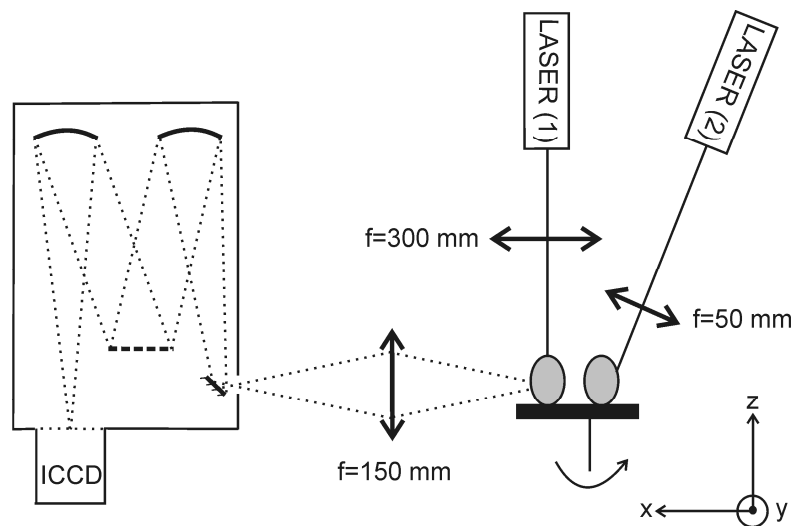


figure 4.2 : Expérience de LIPS en absorption

A $t = 0$, on déclenche l'impulsion du laser (1) qui produit le plasma (1) à analyser. A $t = t_d$, on déclenche le laser (2) qui produit le plasma (2). Les deux lasers sont synchronisés par un générateur de retard (Stanford). Le système d'acquisition est déclenché 25 ns après l'impulsion du laser (2), qui produit à cet instant un plasma émettant un rayonnement continu. Ainsi, en réglant le retard t_d entre la création des deux plasmas, on pourra mesurer l'évolution spatio-temporelle de la densité de l'état fondamental de l'aluminium atomique du plasma (1) par absorption.

Ce type d'expérience, appelée dans la littérature « *dual-laser photo-absorption spectroscopy* » a fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine des rayons X (entre 20 et 100 nm [13]), mais n'a jamais été réalisé, à notre connaissance dans le domaine du visible et du proche ultra-violet. Ces expériences d'absorption nous permettront d'accéder à la densité de l'état fondamental d'aluminium, très important en cinétique chimique du fait de sa très forte concentration.

Bibliographie du chapitre 4

- [1]: O. Barthélemy et al. : Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 905-914
- [2] : M. Komptsas et al. : Laser induced plasma spectroscopy as an efficient method for elemental analysis of environmental samples. *EARSeL-SIG, Proceedings Dresde*, 2000
- [3]: B. Le Drogoff et al. : Temporal characterisation of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys. *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 987-1002
- [4]: A. Borghese et al. : Time-resolved spectral and spatial description of laser-induced breakdown in air as a pulsed, bright, and broadband ultraviolet-visible light source. *Appl. Opt.*, 37, 3977-3983 (1998)
- [5]: J. T. Costello et al. : X-UV absorption spectroscopy with laser-produced plasmas ; a review. *Phys. Scri.* T34, 77-92, 1991
- [6] : J. Hermann et al. : A spectroscopic study of laser ablation plasmas from Ti, Al and C targets. *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 645-649
- [7]: M. A. Khater et al. : Time-integrated laser-induced plasma spectroscopy in the vacuum ultraviolet for quantitative the elemental characterisation of steel alloys. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (33) 2252, (2000)
- [8]: S. S. Harilal et al. : Spectroscopic characterisation of laser-induced tin plasma. *J. Appl. Phys.*, 98, 013306 (2005)
- [9]: S. S. Harilal et al. : Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *J. Appl. Phys.* 93 (5), 2003
- [10]: J. A. Aguilera : A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon and helium at atmospheric pressure. *Appl. Pys. A*, 69 S475-S478 (1999)
- [11]: J. A. Aguilera et al. : Spatial characterisation of laser induced plasmas obtained in air and argon with different laser focusing distance. *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 461-469
- [12]: S. S. Harilal : Influence of spot size on propagation dynamics of laser-produced tin plasma. *Journ. of Appl. Phys.* 102, 123306 (2007)
- [13]: E. T. Kennedy et al. : VUV/EUV ionising radiation of atoms and ions: dual laser plasma investigations. *Rad. Phys. and Chem.* 70 (2004) 291-321

Chapitre 5 : ANALYSE QUANTITATIVE DE LA RELAXATION D'UN PLASMA D'ALUMINIUM SOUS BASSE PRESSION

Les chapitres précédents (et plus particulièrement les chapitres 2 et 3), nous ont permis d'établir les outils nécessaires à la simulation des spectres expérimentaux. Nous avons vu au chapitre 3 que la comparaison entre les spectres enregistrés et le résultat de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif permet de déterminer les répartitions spatiales de la densité électronique, ainsi que celles de l'état supérieur et de l'état inférieur de la transition considérée. Les calculs effectués au chapitre 2 nous permettront de comparer les densités déterminées expérimentalement avec les densités prévues à l'équilibre.

Dans ce chapitre, nous allons analyser de façon quantitative la relaxation d'un plasma d'aluminium produit sous pression réduite. Ce chapitre sera divisé en deux parties : Dans la première partie, nous allons mesurer l'évolution spatio-temporelle des densités d'espèces lorsque le plasma est optiquement mince. Cela nous permettra de décrire le phénomène dans sa globalité. Dans la deuxième partie du chapitre, nous étudierons les évolutions des espèces à des instants proches de l'impulsion laser, mettant en évidence le caractère optiquement épais du plasma. Toutes les informations données dans ce chapitre et notamment les temps caractéristiques de relaxation des différentes densités d'espèces serviront de support pour la validation de modèles collisionnels – radiatifs, dont l'élaboration, rappelons-le, est inévitable pour réaliser le diagnostic quantitatif de la surface ablatée.

5.1 Etude de la relaxation du plasma lorsque celui-ci est optiquement mince

Dans cette partie, nous allons étudier la relaxation du plasma lorsque celui-ci est optiquement mince. Cette condition est vérifiée lorsque le plasma est peu dense. Au chapitre 3, nous avons estimé la densité critique des états fondamentaux au delà de laquelle la transition d'Al(I) à 396.15 nm subit des déformations dues aux effets d'auto-absorption. Nous avons trouvé : $n_{l \text{ critique}} = 2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Nous constatons que les spectres expérimentaux de cette transition ne subissent pas de déformation lorsque la distance entre l'axe d'imagerie et la surface est supérieure à 2 mm, quel que soit le retard par rapport à l'impulsion laser, ce qui implique nécessairement que la densité des fondamentaux sera inférieure à cette valeur. Dans ce chapitre, la distance entre le plan focal de la lentille et la cible est fixé à $d = 26 \text{ cm}$, ce qui correspond à une surface du faisceau sur la cible égale à 1 mm^2 .

Nous allons tout d'abord calculer l'évolution temporelle des densités des espèces pour une distance d'observation fixée à $z = 2 \text{ mm}$. Nous déterminerons et comparerons les temps caractéristiques de relaxation des différentes espèces atomiques et ioniques. Les valeurs des densités obtenues seront ensuite comparées avec celles prévues à l'équilibre. Les mêmes calculs seront ensuite effectués dans le repère associé à l'expansion du plasma, et les deux situations seront comparées.

5.1.a Etude de la relaxation du plasma pour $z = 2 \text{ mm}$

Nous allons quantifier la relaxation spatio-temporelle d'un plasma d'aluminium créé dans une enceinte où la pression d'air résiduel est de 5 Pa. Bien que ce type d'étude ait fait l'objet de bon nombre de publications, peu de travaux ont été dédiés à des analyses quantitatives de la phase de relaxation. Nous avons considéré les transitions suivantes :

	Al(I)	Al(I)	Al(I)	Al(II)	Al(III)
λ_{ul} (nm)	305.01	308.22	396.15	466.30	360.16
A_{ul} (s^{-1})	3.21×10^7	6.27×10^7	1.01×10^8	5.31×10^7	1.29×10^8
E_u (eV) / g_u	7.67 / 6	4.02 / 4	3.14 / 2	13.26 / 3	17.82 / 4
E_l (eV) / g_l	3.60 / 4	0 / 2	0.014 / 4	10.60 / 5	14.38 / 6

tableau 5.1 : Caractéristiques des transitions étudiées

Pour une distance par rapport à la cible de $z = 2$ mm, et pour des temps d'acquisition allant de 50 ns à 500 ns après l'impulsion laser, nous allons comparer nos spectres expérimentaux avec le résultat de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif (équation 3.13), pour toutes ces transitions. Le spectre expérimental du doublet résonnant d'Al(I) enregistré toutes les 10 ns, à partir de 50 ns après l'impulsion laser est représenté sur la figure 5.1 :

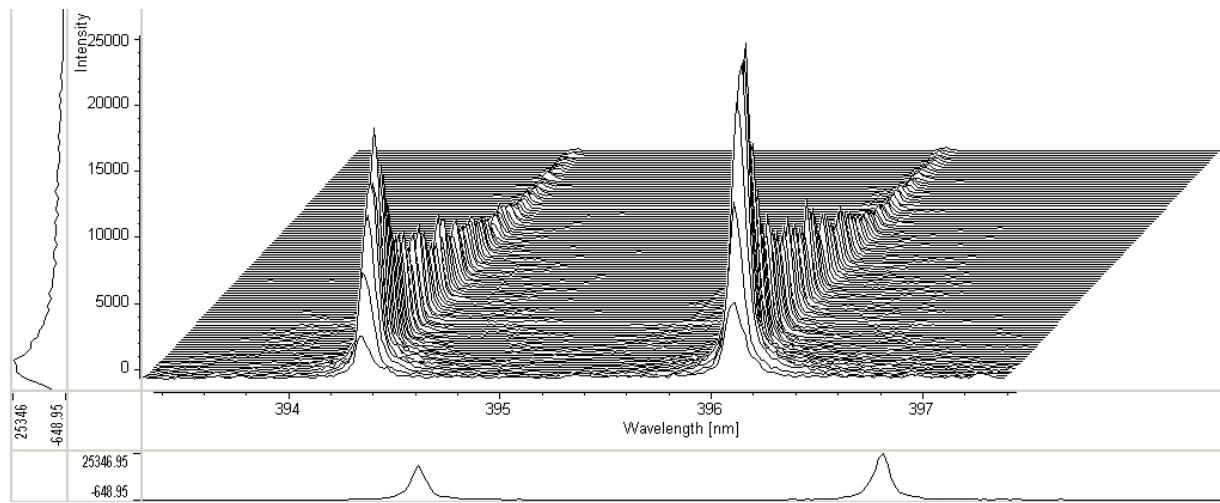


figure 5.1 : Evolution spatio-temporelle de la luminance du doublet résonnant d'Al(I) à 394.40 et 396.15 nm, la pression dans l'enceinte est de 5 Pa

On constate que la luminance de la raie à 396.15 nm (tracée sur la partie gauche de la figure) passe par un maximum pour $t_d = 100$ ns après le déclenchement de l'impulsion laser. Cependant, cet instant ne coïncide pas avec le maximum de densité des états excités : un traitement systématique des spectres est donc nécessaire pour déterminer les temps caractéristiques de relaxation des densités des espèces.

Afin de simuler l'évolution spatio-temporelle de la densité des états excités, l'équation de transfert radiatif est intégrée numériquement puis comparée aux spectres expérimentaux. Les hypothèses utilisées pour réaliser cette intégration sont identiques à celles décrites au chapitre 3. Nous les rappelons :

- les répartitions spatiales des densités sont gaussiennes
- les répartitions spatiales de la densité électronique et des états excités sont identiques
- la contribution des ions à l'élargissement Stark des raies spectrales est négligée

La largeur à mi-hauteur (notée σ_u) de la zone lumineuse du plasma selon l'axe Oy a été déterminée par imagerie, comme l'illustre la figure suivante :

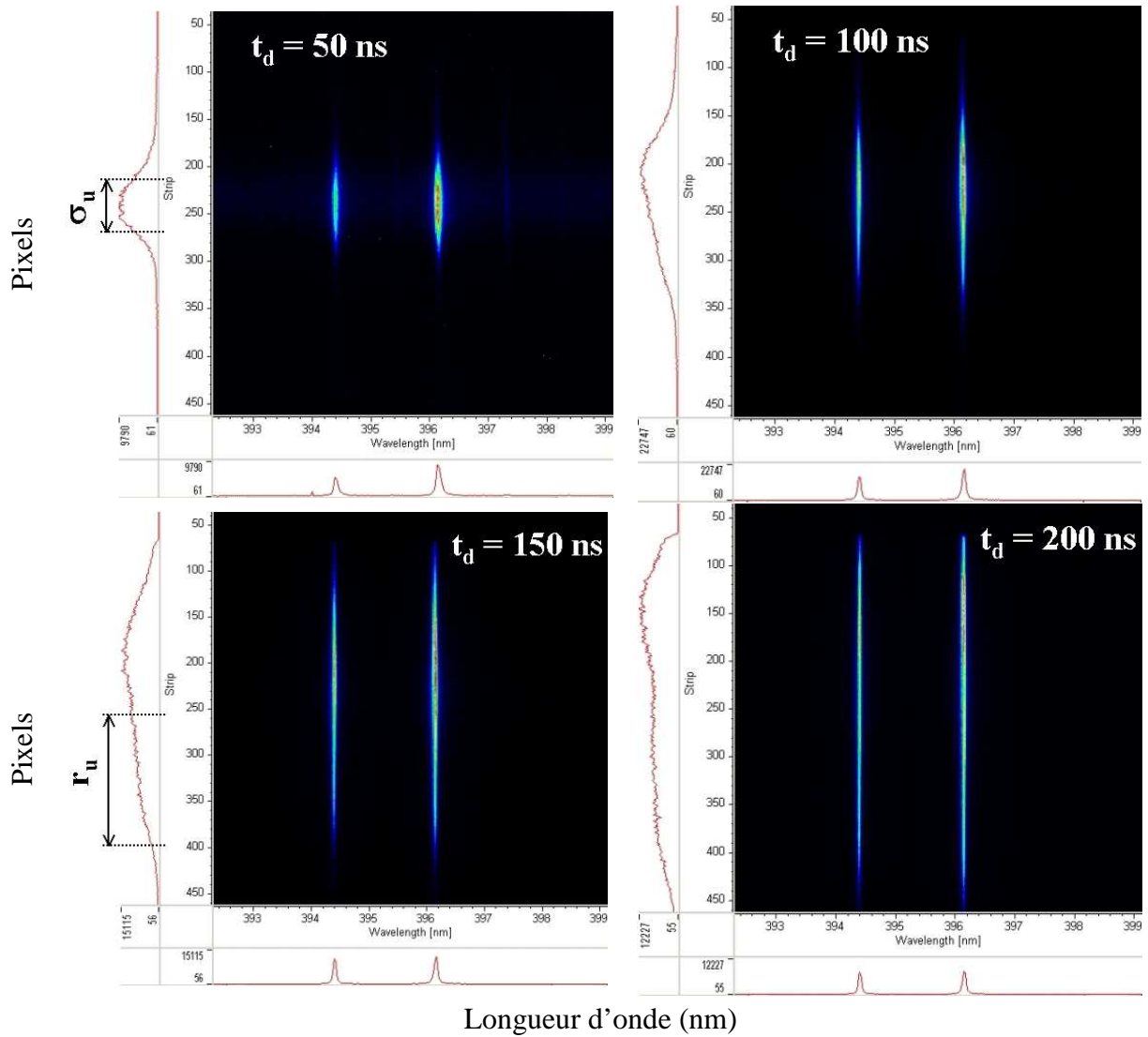


figure 5.2 : Imagerie du plasma d'aluminium à $z = 2$ mm et pour la raie à 396.15 nm

La figure 5.2 représente l'image du plasma à $z = 2$ mm de la surface pour différents retards après l'impulsion laser. Nous constatons que la région lumineuse du plasma s'étale au cours du temps jusqu'à occuper toute la hauteur de la matrice CCD. Cette expansion est due aux effets de diffusion. La relaxation des densités des espèces aura donc une origine chimique (phénomènes de désexcitation et de recombinaison) et une origine hydrodynamique.

De façon à déterminer la vitesse de diffusion des espèces excitées, nous avons tracé sur la figure 5.3, l'évolution temporelle du rayon de la zone lumineuse, noté r_u .

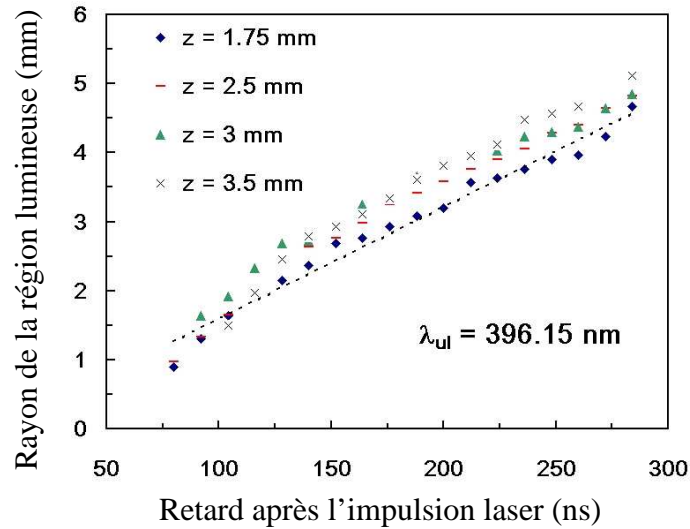


figure 5.3 : Evolution temporelle du rayon de la zone lumineuse du plasma pour la transition d'Al(I) à 396.15 nm

Quelle que soit la distance z à la cible, la vitesse moyenne de diffusion des espèces selon l'axe Oy (voir figure 4.1) est égale à 16 km/s.

Nous avons appliqué le même processus opératoire à la mesure du rayon de la zone émettrice du plasma à partir de la transition d'Al(I) à 308.21 nm : des résultats identiques ont été obtenus.

La mesure du rayon de la zone lumineuse ionique entre 80 et 150 ns a été effectuée en suivant l'évolution de la transition d'Al(II) à 466.30 nm. Les résultats sont reportés sur la figure 5.4 :

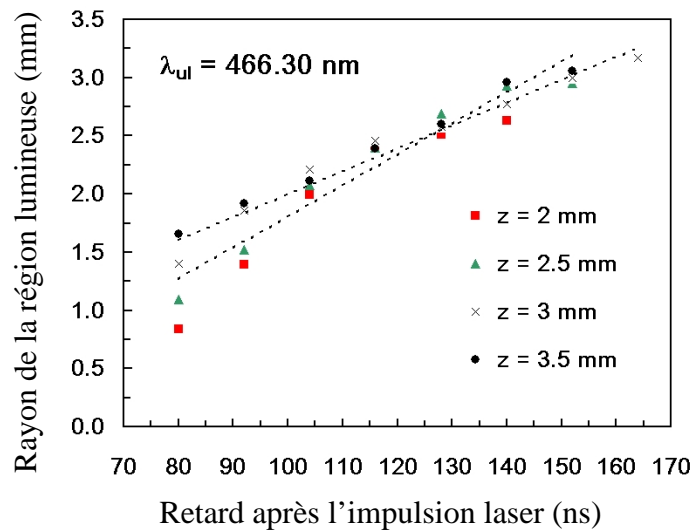


figure 5.4 : Evolution temporelle du rayon de la zone lumineuse du plasma pour la transition d'Al(II) à 466.30 nm

On constate tout d'abord que les ions sont répartis sur une région du plasma environ deux fois plus petite que les neutres. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux de Aragon et al. [1,2]. En effet, la densité des ions est maximale au centre du plasma, où la température et le degré d'ionisation sont les plus élevés. Les atomes entourent logiquement

cette région très ionisée, car les phénomènes de recombinaison, qui résultent de l'interaction du plasma avec l'air ambiant, sont plus importants les bords.

La vitesse de diffusion des ions excités déduite de la figure 5.4 est comprise entre 20 et 27 km/s, elle est donc du même ordre de grandeur que celle des neutres.

L'évolution temporelle de la raie d'émission d'Al(II) à 466.30 nm montre que son maximum de luminance se situe 70 ns après l'impulsion laser, c'est à dire 30 ns avant celui de la raie à 396.15 nm. Ce décalage illustre le fait que le plasma est observé lors de sa phase de recombinaison : les ions Z fois chargés rayonnent, se recombinent pour donner des ions chargés $Z-1$ fois, et ainsi de suite. L'étude des raies ioniques, dans la suite de ce paragraphe, nous permettra de quantifier cette vitesse de recombinaison.

Nous avons résolu l'équation de transfert radiatif à chaque instant après l'impulsion laser pour les différentes transitions du tableau 5.1. A titre d'exemple, voici les résultats de ces simulations pour $t_d = 70$ ns.

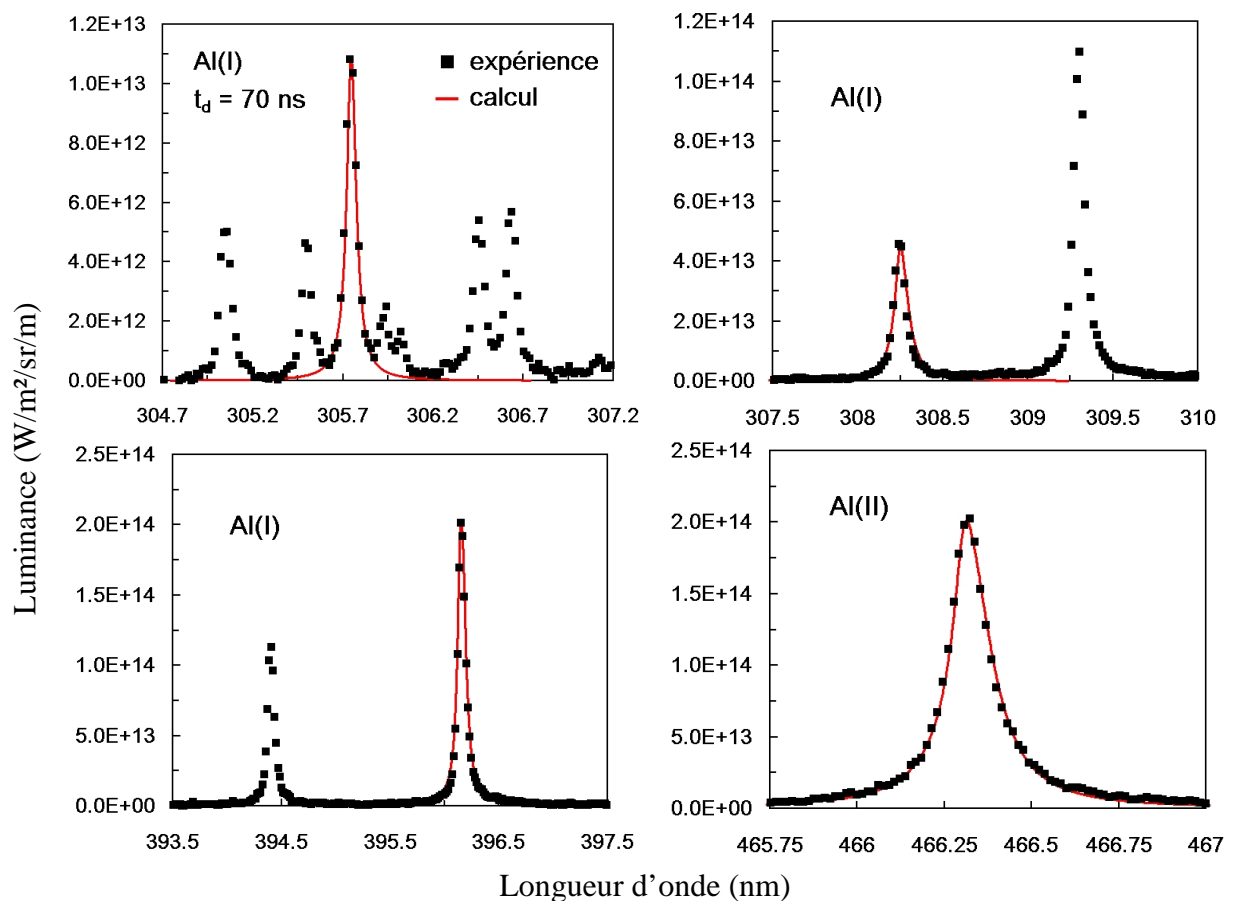


figure 5.5 : Spectres de Al(I) et Al(II) expérimentaux (symboles) et simulés (ligne continue) enregistrés 70 ns après l'impulsion laser

Les paramètres d'entrée du programme permettent de connaître les grandeurs suivantes :

- la distribution spatiale de la densité des électrons (ajusté)
- les distributions spatiales des densités des états excités (ajustées)

Dans ce paragraphe, nous effectuons les mesures à des instants où les raies étudiées ne sont pas auto-absorbées. Il n'est donc pas possible de déterminer la distribution spatiale de la densité de l'état fondamental de l'aluminium.

Sur la figure 5.6, nous avons porté les densités au centre du plasma à chaque instant, pour chaque transition étudiée. Les valeurs des densités sont comparées avec une loi exponentielle. Il est important de noter que les constantes de temps obtenues caractérisent deux phénomènes physiques : la diffusion des espèces ablatées dans l'air ambiant et les temps caractéristiques des phénomènes microscopiques qui dominent la chimie du plasma en phase de recombinaison (recombinaison à trois corps, recombinaison radiative et désexcitation).

Il existe un décalage temporel entre le maximum de luminance (figure 5.1) et le maximum de densité des états excités : en effet, on observe simultanément la décroissance de la luminance de la raie et la décroissance de sa largeur spectrale. La densité des états excités, proportionnelle à l'intensité de la raie, c'est à dire à son intégrale ne suit donc pas l'évolution temporelle du maximum de luminance : le décalage entre ces maxima est de 30 ns pour les transitions à 396.15 et 308.21 nm.

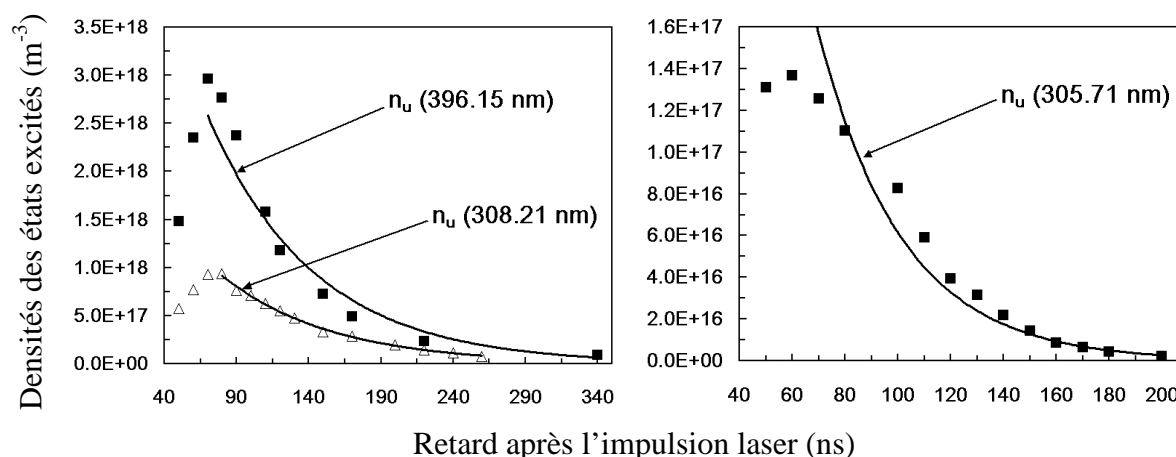


figure 5.6 : Evolutions temporelles des densités des états excités au centre du plasma impliquées dans les transitions d'Al(I) à 396.15 ; 308.21 et 305.71 nm

Les régressions par des lois exponentielles conduisent aux constantes de temps de relaxation suivantes :

Longueur d'onde de la transition (nm)	396.15	308.21	305.71
Energie du niveau de départ (eV)	3.14	4.02	7.67
Temps de relaxation (ns)	74	76	32

tableau 5.2 : Temps caractéristiques de relaxation des densités au centre du plasma des niveaux supérieurs des transitions d'Al(I) à 396.15 ; 308.21 et 305.71 nm

On note que les constantes de temps qui correspondent aux états excités situés à 3.14 et 4.02 eV du fondamental sont égales. En effet, l'écart énergétique relativement faible entre ces deux niveaux ne permet pas de mettre en évidence le fait que dans un plasma de recombinaison, plus les états ont une énergie élevée, plus leur temps de vie est court. En revanche, nous vérifions cette assertion à partir de la valeur du temps caractéristique de l'état excité de la transition à 305.71 nm. Cet état est situé au dessus de l'énergie d'ionisation de

l'atome et correspond à une configuration où un des électrons des couches internes a transité sur un état d'énergie supérieur.

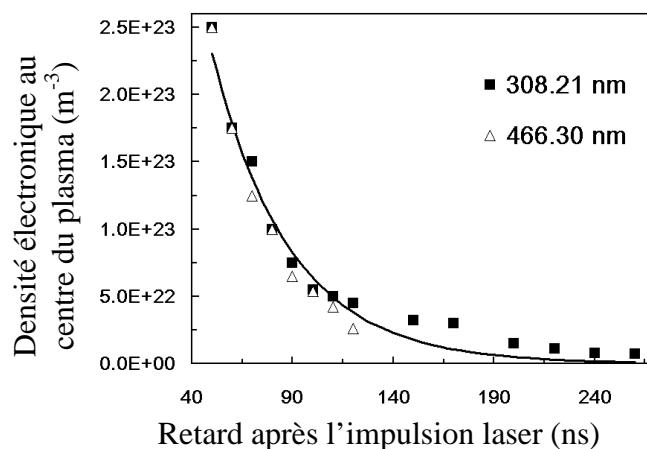


figure 5.7 : Densité électronique au centre du plasma déterminée à partir des simulations des raies à 308.21 et 466.30 nm

Le temps de relaxation de la densité électronique au centre du plasma ($\tau_{ne} = 39$ ns) est inférieur à celui des espèces excitées de l'aluminium atomique. En effet, les processus de recombinaison (radiative et à trois corps) ont lieu avant les processus de désexcitation, les temps de relaxation des états excités des espèces atomiques sont donc plus longs que ceux de la densité électronique.

En revanche, on constate que le temps caractéristique de relaxation de la densité électronique est égal (à la résolution temporelle près) au temps caractéristique de relaxation de l'état de l'aluminium atomique situé à 7.67 eV, c'est à dire au-dessus de la limite d'ionisation. Le peuplement de cet état est donc très bien couplé à la densité électronique.

L'évolution temporelle de la densité de l'état excité de l'ion Al(II) situé à 13.26 eV, est donnée en figure 5.8 :

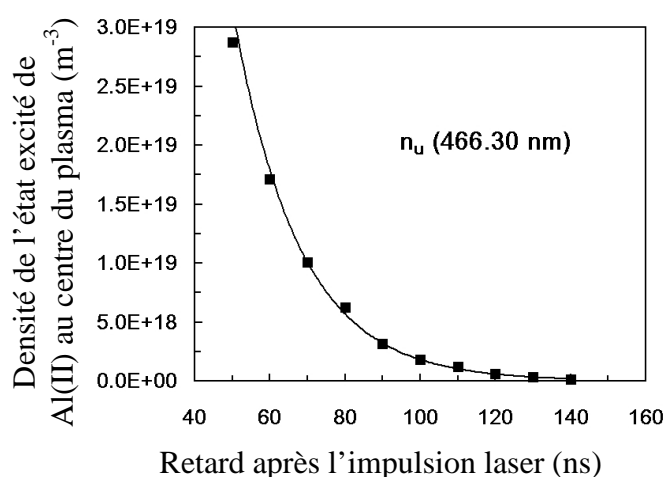


figure 5.8 : Densité au centre du plasma de l'état excité de la transition d'Al(II) à 466.3 nm

Elle conduit à un temps caractéristique de relaxation au centre du plasma $\tau_{nu(466.30\text{ nm})} = 18$ ns. Ce temps est environ deux fois plus faible que celui des électrons.

Certaines transitions de l'ion Al(III) étant observées nous avons simulé la raie située à 360.16 nm. Nous avons obtenu les valeurs suivantes pour la densité de son niveau de départ, situé à 17.82 eV, au centre du plasma :

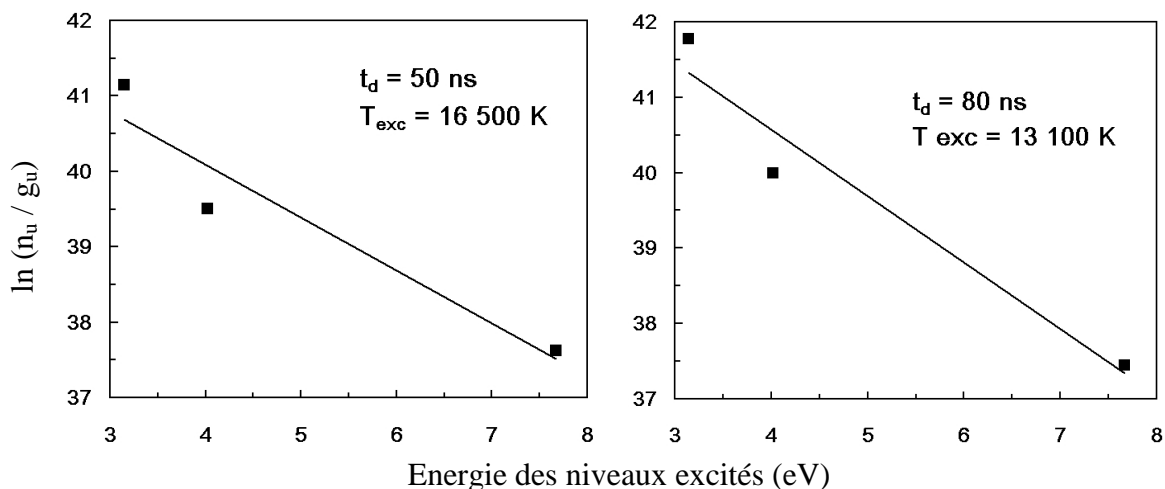
t_d (ns)	n_u (m^{-3})
50	1.38E+19
60	2.80E+18
70	9.90E+17

Ainsi, la densité de cet état excité de Al(III) diminue d'un ordre de grandeur en 20 nano-secondes, ce qui correspond à un temps caractéristique de relaxation égal à environ 8 ns. Nous remarquons qu'à $t_d = 50$ ns après l'impulsion laser, la densité de l'état excité d'Al(III) est du même ordre de grandeur que celle de Al(II).

Nous allons évaluer, à partir des valeurs données dans le tableau ci-dessus, la densité des ions multichargés sur leur état fondamental de manière à quantifier la proportion d'électrons fournis par l'ionisation de Al(II). Pour cela, nous déterminons tout d'abord la température d'excitation (définie par l'équation 3.20) entre l'état excité de Al(II) ($n_u = 3 \times 10^{19} m^{-3}$) et le fondamental de Al(II), de densité approximativement égale à la densité électronique ($n_{Al(II)} = n_e = 2.5 \times 10^{23} m^{-3}$). On obtient : $T_{exc} = 20\ 000$ K. En appliquant la relation de Boltzmann à cette température entre l'état excité de Al(III) et le fondamental de Al(III), on trouve une densité d'ions Al(III) égale à $n_{Al(III)} = 2 \times 10^{23} m^{-3}$. Cette valeur est très proche de la densité électronique au même instant, il n'est donc pas possible d'affirmer que la quantité d'électrons fournie par l'ionisation de Al(II) est négligeable à l'instant considéré. Elle le devient à partir de $t_d = 70$ ns après l'impulsion laser.

La mesure des densités des états excités permet de situer l'état du plasma par rapport à l'équilibre. Nous devons pour cela évaluer la température du milieu puis, après avoir estimé la pression du mélange, nous déterminerons les densités des espèces à l'équilibre grâce aux calculs présentés au chapitre 2.

Nous appliquons aux trois états d'énergie de Al(I) mis en jeu (3.14 ; 4.02 et 7.67 eV) la loi de Boltzmann. Les figures suivantes donnent la température d'excitation (au centre du plasma) correspondant à l'équilibre entre ces trois niveaux excités.



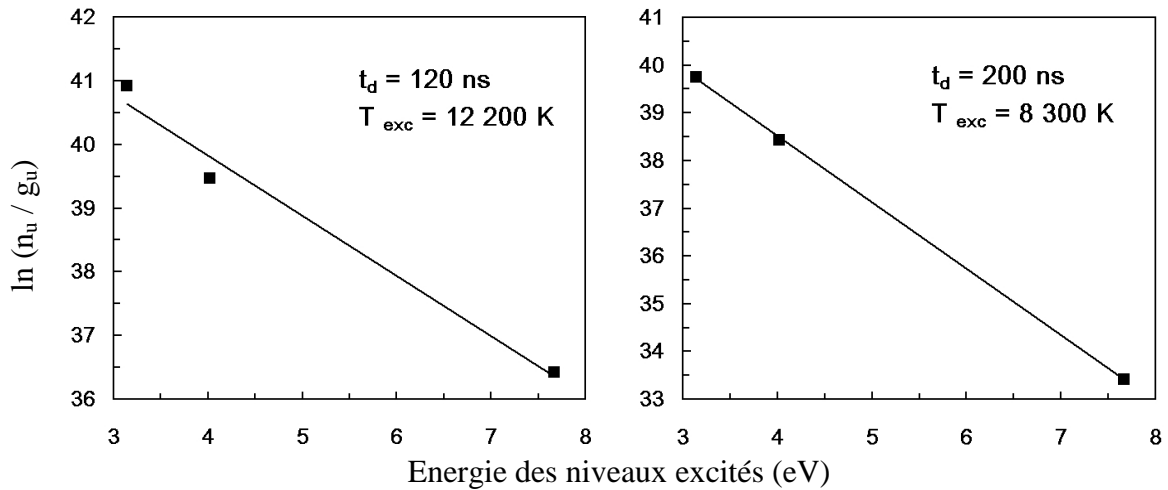


figure 5.9 : Graphiques de Boltzmann des trois niveaux excités de l'aluminium atomique correspondant aux transitions à 396.15 nm ; 308.21 nm et 305.71 nm

Pour des retards après l'impulsion laser inférieurs à 100 ns, la figure 5.9 fait apparaître une assez forte dispersion des points autour de la droite ce qui implique des incertitudes importantes sur la détermination de la température d'excitation des niveaux. En revanche, plus le retard après l'impulsion laser augmente, plus le coefficient de corrélation (R^2) de ces courbes augmente : ce coefficient est égal à 0.91 pour $t_d = 50$ ns, et augmente jusqu'à 0.99 pour $t_d = 200$ ns. Le faible nombre de points disponibles pour définir de façon précise une température d'excitation est compensé par le nombre élevé de spectres enregistrés au cours de la relaxation du plasma. Ainsi, nous avons pu déterminer l'évolution temporelle de la température d'excitation des trois niveaux de l'aluminium atomique au centre du plasma.

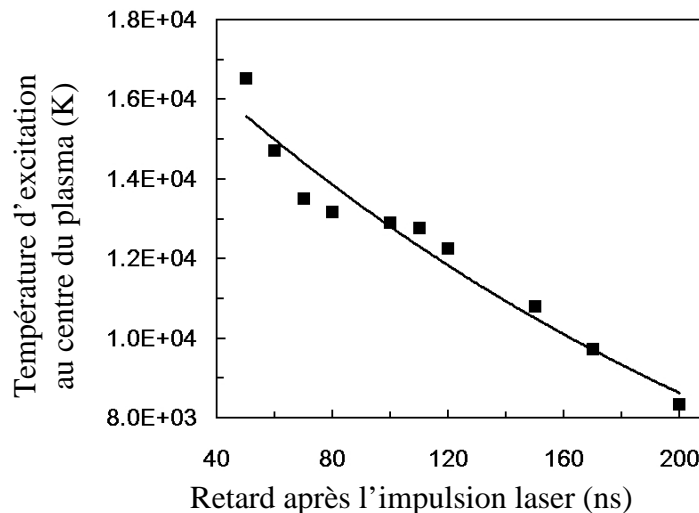


figure 5.10 : Evolution temporelle de la température d'excitation de Al(I) au centre du plasma

En effectuant une régression par une loi exponentielle, on obtient un temps de relaxation $\tau(T_e) = 256$ ns. Ce temps caractéristique est supérieur à ceux de relaxation des densités du tableau 5.2. Cela s'explique par le fait qu'au cours de la recombinaison du plasma, les densités des états excités, mais aussi la densité des états inférieurs des transitions diminuent du fait de la désexcitation et des phénomènes de diffusion, tout en restant dans un

rapport proche de l'unité. Ce résultat sera confirmé lorsque nous étudierons les spectres expérimentaux des raies auto-absorbées.

Pour comparer les valeurs des densités mesurées à celles prévues lorsque le plasma est à l'équilibre, nous supposons que le plasma est totalement ionisé et que la concentration des ions multichargés est négligeable. Dans ces conditions la loi de Dalton (cf. équation 2.1) s'écrit :

$$P_i \approx 2n_e kT_e \quad \text{eq. 5.1}$$

Les résultats concernant les états excités de Al(I) et Al(II) sont donnés en figure 5.11 :

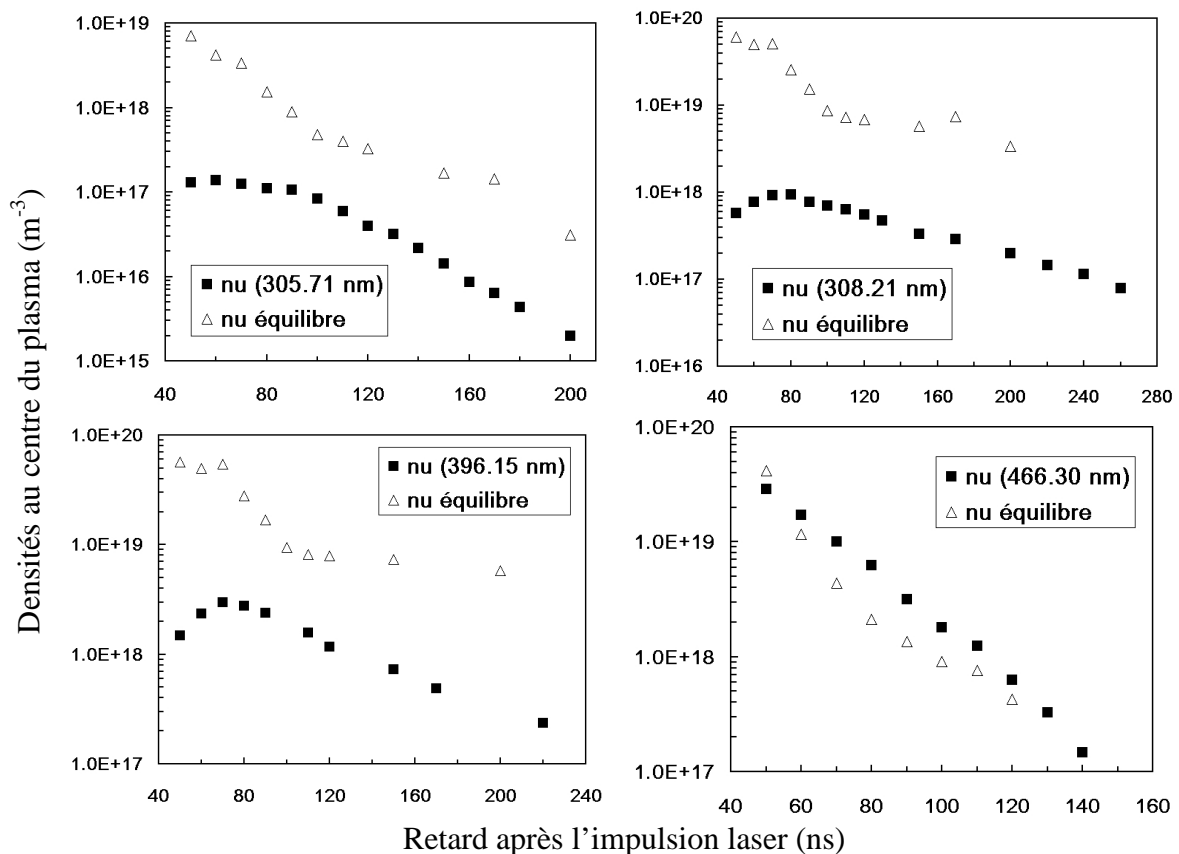


figure 5.11 : Evolution temporelle des densités des états excités au centre du plasma, comparaison avec les densités calculées à l'équilibre

On constate que les densités mesurées sont sous-peuplées d'un à deux ordres de grandeur par rapport à la situation où l'équilibre est réalisé : le plasma est clairement hors équilibre tout au long de sa phase de relaxation. En revanche, les écarts entre les densités pour l'état excité de Al(II) sont assez faibles, confirmant ainsi a posteriori l'approximation 5.1 et mettant en évidence le bon couplage entre la température électronique et la température d'excitation de la transition d'Al(II) à 466.30 nm.

Les valeurs des densités déduites de la comparaison entre le résultat de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif et les spectres expérimentaux sont évidemment entachées d'une certaine incertitude que nous allons estimer dans ce paragraphe.

Afin d'évaluer l'influence des paramètres d'entrée du programme sur les déformations de la raie induites, nous allons considérer la raie de Al(I) à 396.15 nm simulée à $t_d = 70$ ns (voir figure 5.5).

Partant de la meilleure corrélation entre le spectre théorique et le spectre expérimental, nous allons augmenter la valeur de l'un des paramètres d'entrée du calcul de 30 %, puis nous allons calculer l'écart obtenu entre le spectre initial et le nouveau spectre.

On rappelle que les paramètres d'entrée du programme sont les suivants :

- σ_u : largeur à mi-hauteur de la répartition spatiale (Gaussienne) de la densité de l'état excité de la transition, déterminée expérimentalement par imagerie
- n_{u0} : densité de l'état excité au centre du plasma
- n_{e0} : densité électronique au centre du plasma (l'effet des ions est négligé)
- fap : fonction d'appareil

Pour apprécier l'écart entre le spectre initial et le nouveau spectre, on introduit la grandeur :

$$Err = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \left| \frac{I_{exp}(\lambda_i) - I(\lambda_i)}{I_{exp}(\lambda_i)} \right|^2} \quad \text{eq. 5.2}$$

Err représente la valeur moyenne de l'écart relatif entre le spectre initial et le spectre calculé lorsque l'un des paramètres augmente de 30 %. Ainsi, une valeur élevée de *Err* implique que le calcul est sensible à ce paramètre, et que la grandeur physique qu'il représente est déterminée avec une bonne précision.

Les valeurs du paramètre *Err* obtenues pour chaque variation des paramètres d'entrée du programme sont représentées dans le tableau ci-dessous :

paramètre d'entrée variant de +30 %	n_{u0}	n_{e0}	σ_u	fap
<i>Err</i>	30 %	15 %	30 %	16 %

tableau 5.3 : Ecart relatif moyen entre le spectre calculé à $t_d = 70$ ns et le spectre calculé lorsque l'un des paramètres augmente de 30 %

On constate que les spectres sont très sensibles à la variation des paramètres n_u et σ_u . Ainsi, la détermination des densités sera très sensible à la calibration d'une part, et à la précision avec laquelle est déterminée σ_u d'autre part. En revanche, on constate que la forme de la raie est moins sensible aux variations de la densité électronique et de la fonction d'appareil.

Pour finir cette étude, nous allons comparer l'influence de la densité des ions sur la forme de la raie à 396.15 nm. En effet, rappelons que nous avons négligé jusqu'ici l'influence des ions sur les profils des raies, bien que ceux-ci aient une influence notable pour des densités supérieures à 10^{23} m^{-3} (voir chapitre 3). La figure suivante illustre l'influence des ions sur l'élargissement de la raie d'Al(I) à 396.15 nm obtenue pour $t_d = 70$ ns.

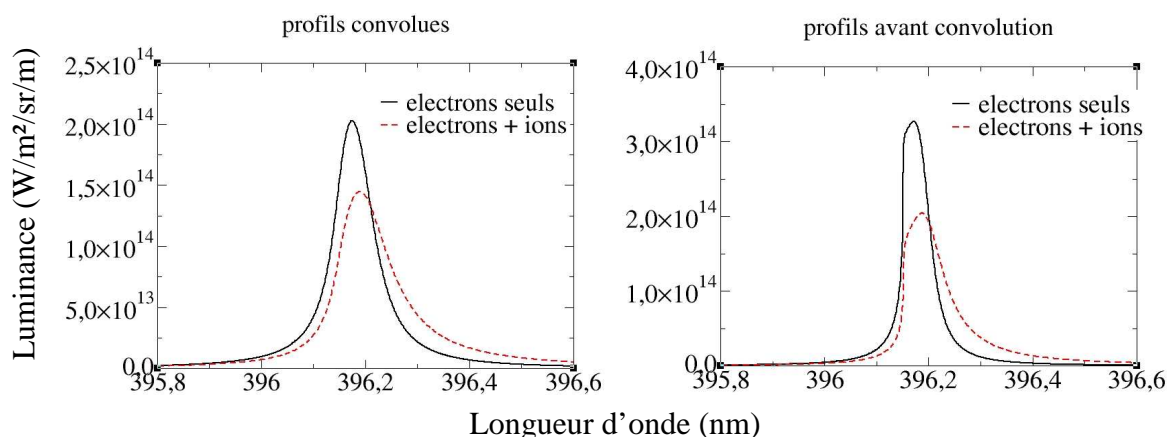


figure 5.12 : Influence des ions sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm à $t_d = 70$ ns, avant et après convolution par la fonction d'appareil

En toute rigueur, l'effet des ions sur les profils doit être pris en compte dans les simulations des spectres. On constate que l'écart relatif entre les largeurs à mi-hauteur des profils est de 40 % lorsque l'on tient compte de l'effet des ions. Par conséquent, la densité électronique déterminée par nos calculs est sur-estimée de 40 %.

Ce paragraphe nous a permis de caractériser de façon quantitative la relaxation d'un plasma d'aluminium, créé sous une atmosphère de 5 Pa, à 2 mm de la surface. Il est important de rappeler que les temps caractéristiques obtenus sont représentatifs de deux phénomènes physiques : la diffusion des espèces dans l'air ambiant et la cinétique chimique du plasma.

Nous avons obtenu des temps caractéristiques de relaxation compris entre 8 ns pour la relaxation de l'état excité de Al(III) à 17.82 eV, et 74 ns pour la relaxation de l'état excité de Al(I) à 3.14 eV.

5.1.b Etude de la relaxation du plasma dans le référentiel lié à sa région la plus lumineuse

Précédemment, nous avons calculé les différents temps de relaxation pour une distance entre l'axe d'imagerie et la surface de la cible fixée à $z = 2$ mm. Mais du fait des vitesses d'expansion très élevées du plasma (~ 15 km/s), nous sommes en droit de penser que le fait d'étudier la relaxation du plasma pour une distance d'observation z fixée n'est pas la donnée la plus pertinente pour comprendre la phase de relaxation du plasma, et qu'il est préférable d'étudier la relaxation du plasma en suivant au cours du temps la région du plasma qui possède le degré d'excitation le plus élevé.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la relaxation du plasma en suivant au cours du temps la partie la plus lumineuse de celui-ci pour une transition donnée. Ainsi, pour chaque série de spectres obtenus pour une abscisse z fixée, et pour différents retards par rapport au déclenchement de l'impulsion laser, nous allons déterminer la densité électronique ainsi que la densité des états excités à partir du spectre qui présente la luminance la plus élevée. Cette expérience est reproduite pour différentes abscisses allant de $z = 2$ mm à $z = 6$ mm. Cette expérience va être réalisée pour les transitions de Al(I) à 396.15 nm et 308.21 nm et celle de Al(II) à 466.30 nm.

Afin d'illustrer l'importance de cette étude, nous avons relevé, pour chaque distance d'observation z , le retard t_d par rapport à l'impulsion laser pour lequel les luminances des raies à 396.15 et 308.21 nm sont maximales.

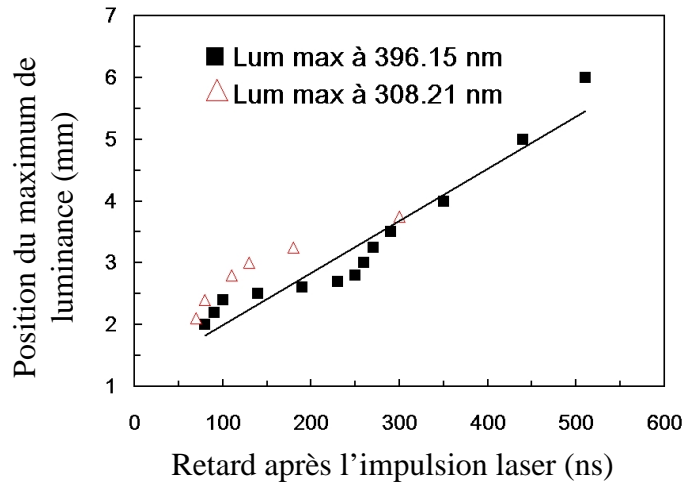
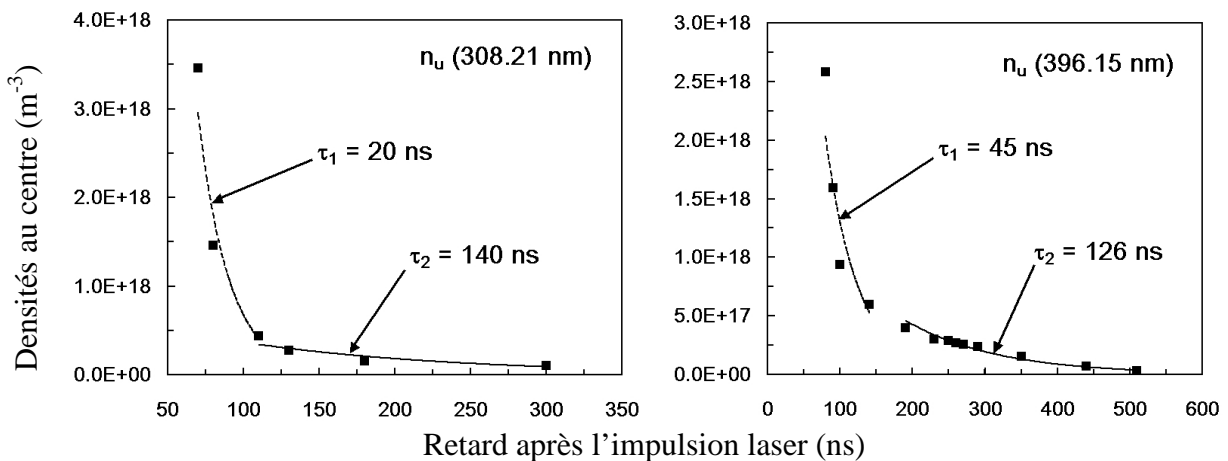


figure 5.13 : Evolution spatio-temporelle de la position du maximum de luminance à 308.12 et 396.15 nm

La régression linéaire effectuée à partir de la luminance maximale à 396.15 nm montre que la région la plus lumineuse du plasma se déplace à une vitesse moyenne de 8.5 km/s. Nous constatons que la vitesse de diffusion des espèces est deux fois plus grande que la vitesse de déplacement de la région la plus lumineuse du plasma. Ce résultat important peut permettre de valider des modèles simulant la dynamique des particules ablatées.

Rappelons que dans les spectres obtenus (voir figure 5.1), l'instant t_d qui correspond au maximum du luminance à la longueur d'onde fondamentale de la transition ne correspond pas à l'instant pour lequel la densité des états excités est maximale. Cependant, nous avons vu plus haut que ce décalage était de l'ordre de quelques nano-secondes, c'est à dire un temps très court par rapport aux temps sur lesquels nous allons étudier la relaxation du plasma. Ce faible décalage n'aura pas d'impact sur l'interprétation des résultats que nous allons présenter.

La figure 5.14 représente l'évolution des densités des espèces pour les instants t_d où la luminance est maximale, en fonction du temps, déterminées au centre du plasma selon Ox .



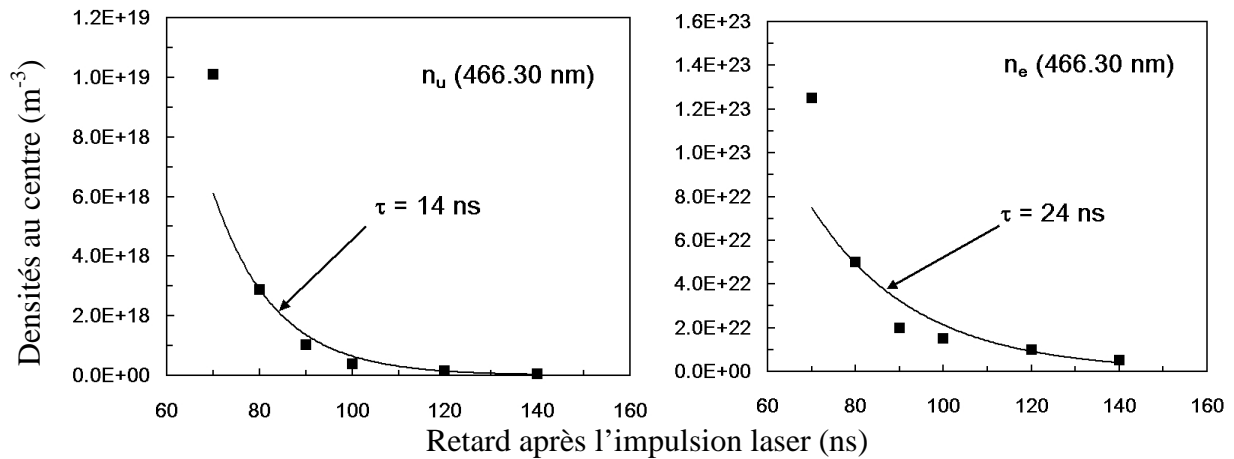


figure 5.14 : Evolution temporelle de la densité des espèces dans le référentiel associé au plasma

Les évolutions temporelles ont été comparées avec des lois exponentielles. Pour les états excités des transitions à 308.21 et 396.15 nm, deux constantes de temps différentes sont nécessaires pour mettre en évidence la relaxation des densités. Il apparaît que les évolutions temporelles suivent la constante de temps τ_1 au début de la phase de recombinaison, puis pour les temps plus longs c'est la constante τ_2 qui représente le mieux l'évolution temporelle des densités, avec $\tau_1 \gg \tau_2$.

Ainsi, la décroissance très rapide aux temps courts peut s'expliquer par le fait que la zone du plasma étudiée étant celle qui correspond au maximum de luminance, elle correspond aussi à la zone d'interaction entre le plasma diffusant et l'air ambiant, interface suivant laquelle le refroidissement du plasma et notamment les phénomènes de recombinaison sont prédominants. Cet aspect a été mis en évidence par Harilal et al. [3]. Les temps caractéristiques déduits des lois exponentielles sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés lorsque la distance à la surface z était fixée.

Bien que les valeurs obtenues soient très proches de celles du tableau 5.2, nous constatons que le temps caractéristique de la relaxation de la densité électronique est plus faible (d'un facteur 2) que lors de l'étude à z fixée. Cet écart traduit le fait que les phénomènes de recombinaison sont plus importants dans la région étudiée, c'est à dire dans la zone d'interaction entre le plasma et l'air ambiant.

Nous allons à présent comparer les valeurs des densités déterminées expérimentalement avec les valeurs calculées à l'équilibre. Nous allons supposer que l'évolution temporelle de la température (figure 5.10) et de la pression totale du plasma d'aluminium sont les mêmes que celles déterminées pour $z = 2$ mm. L'évolution temporelle de la pression totale de plasma calculée à partir de l'équation 5.1 est donnée en figure 5.15 :

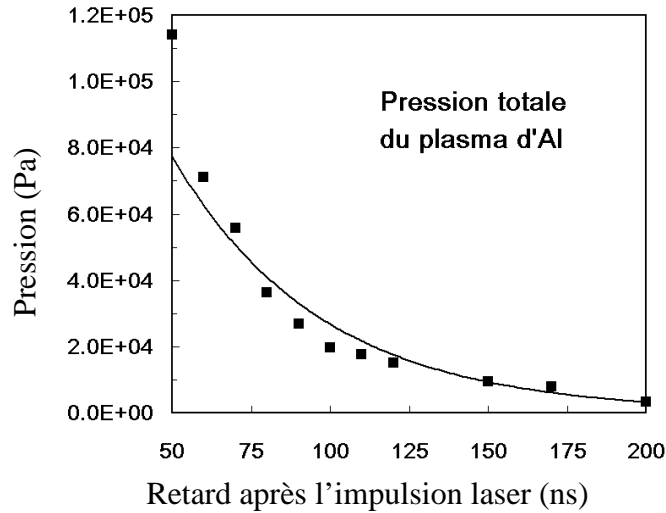


figure 5.15 : Evolution temporelle de la pression totale du plasma d'Aluminium au centre du plasma

Le temps de relaxation de la pression totale déduit de la régression par la loi exponentielle est égal à $\tau_{pt} = 47$ ns.

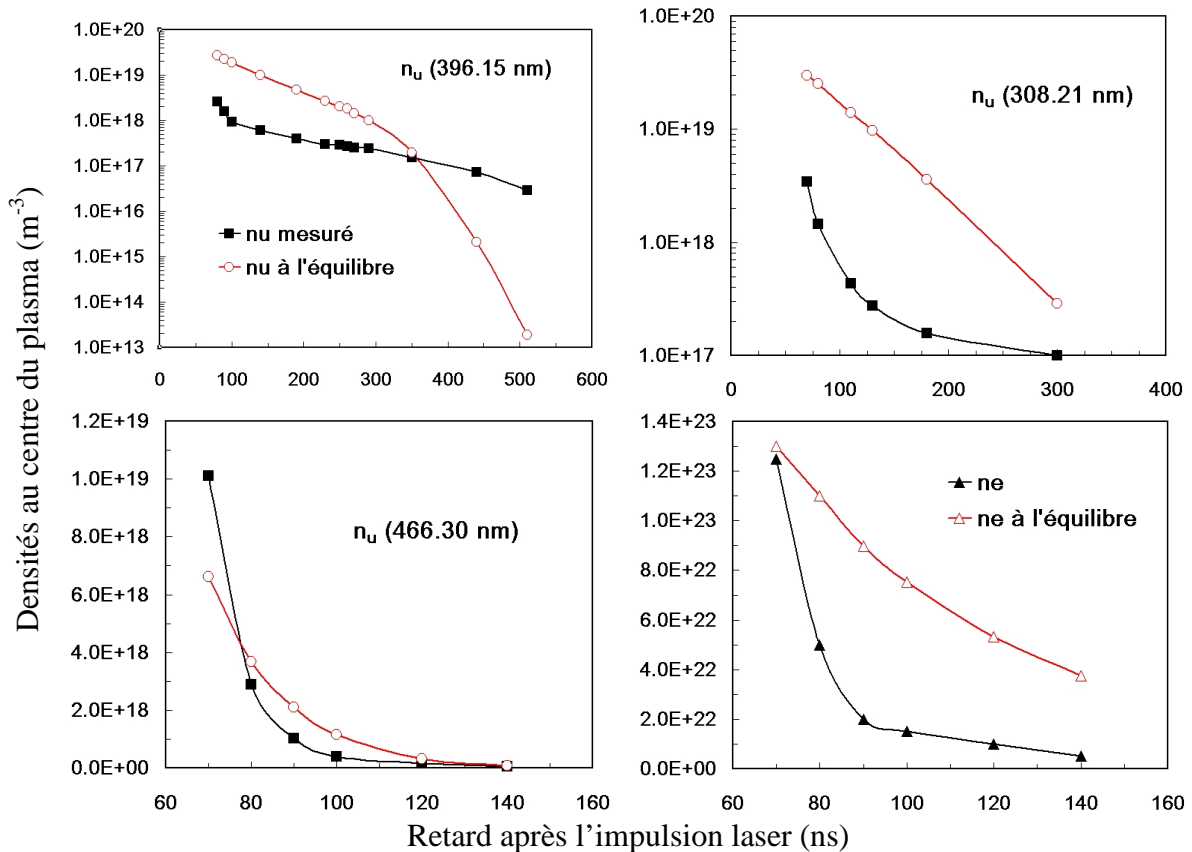


figure 5.16 : Comparaison entre les valeurs des densités au centre du plasma (selon Ox) et les valeurs calculées à l'équilibre

De manière générale, on constate que les densités des états excités de l'aluminium atomique mesurées sont inférieures d'un ordre de grandeur aux densités calculées à

l'équilibre. En ce qui concerne la densité des ions, on constate que les écarts sont moindres, conformément au résultat du paragraphe précédent (voir notamment la figure 5.11).

Néanmoins, on constate sur la figure 5.16, que les valeurs des densités des états excités mesurées et calculées à l'équilibre pour la transition à 396.15 nm donnent lieu à une intersection à $t_d = 350$ ns. Cela signifie que pour des distances supérieures à 4 mm, le réservoir d'énergie du plasma dans la région d'interaction avec l'air ambiant maintient le plasma à un degré d'excitation élevé, tandis que la densité électronique diminue du fait des recombinaisons et du refroidissement induit par le « quenching » avec l'air ambiant. Cette conclusion est en accord avec les observations d'Harilal et al. [3], qui ont montré que la température d'excitation augmente à partir d'une certaine distance par rapport à la surface, et que cet effet traduit un déséquilibre.

Etudions à présent l'influence de la pression d'air résiduel dans l'enceinte sur les temps caractéristiques de relaxation.

5.1.c Etude de la relaxation du plasma pour différentes valeurs de la pression d'air dans l'enceinte

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons déterminé les valeurs des temps caractéristiques des différentes densités, lorsque le plasma est produit sous une atmosphère de 5 Pa. Cette étude a conduit à des temps caractéristiques de l'ordre de la centaine de nano-secondes.

Nous allons maintenant étudier l'influence de la pression d'air dans l'enceinte sur les spectres enregistrés.

Observons tout d'abord l'évolution du diamètre du plasma en fonction du temps par imagerie (voir figures 5.17 et 5.18). La fente d'entrée du spectromètre est ouverte au maximum et le réseau est placé à l'ordre zéro, de sorte que toutes les longueurs d'ondes rayonnées par le plasma sont enregistrées.

Pour chaque instant après l'impulsion laser, nous avons mesuré le diamètre de la région lumineuse du plasma, en considérant que la densité des états excités est négligeable lorsque celle-ci devient inférieure à 5 % de sa valeur au centre.

On constate que l'ordre de grandeur de la vitesse de diffusion des particules ablatées est indépendante de la pression entre 5 et 100 Pa (~ 10 km/s). En revanche, pour 1000 Pa, cette vitesse décroît à 6.0 km/s pour la diffusion de l'aluminium atomique (voir figure A.5 de l'annexe A). On met en évidence une différence de comportement dans la dynamique de l'expansion du plasma à partir d'une pression d'air égale à 100 Pa.

Afin d'expliquer qualitativement cette différence de comportement, nous avons représenté sur les figures suivantes l'image du plasma pour différents instants après l'impulsion laser et pour deux pressions d'air dans l'enceinte :

$P < 100 \text{ Pa}$:

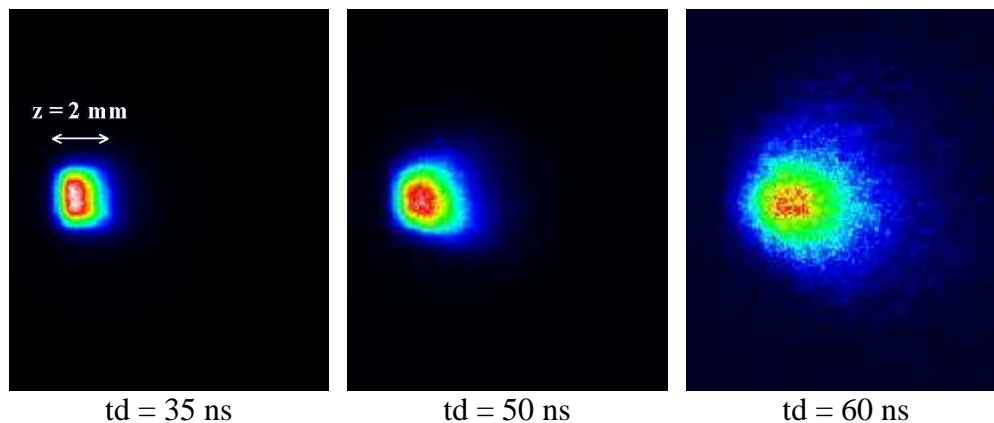


figure 5.17 : Imagerie du plasma d'aluminium pour une pression ambiante de 5 Pa

Ainsi, pour des pressions inférieures à 100 Pa, l'évolution du diamètre du plasma au cours du temps est linéaire, et le plasma garde une géométrie sphérique.

Pour des pressions supérieures à 100 Pa, l'interaction du plasma avec l'air ambiant est le siège d'instabilités hydrodynamiques, le plasma est confiné, ce qui conduit à une intensité lumineuse émise plus importante du fait des collisions plus nombreuses avec l'air ambiant. Le plasma se divise en deux parties à partir de quelques dizaines de nano-secondes, comme le montre la figure suivante :

$P > 100 \text{ Pa}$:

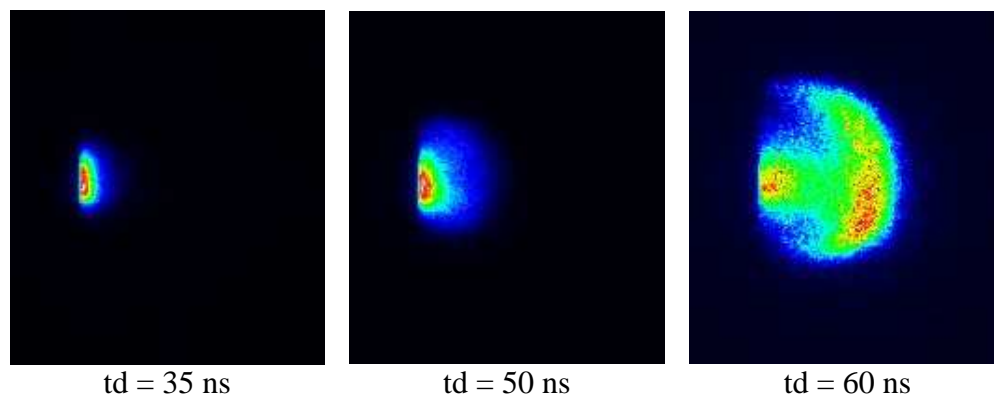


figure 5.18 : Imagerie du plasma d'aluminium pour une pression ambiante de 500 Pa

Cette pression critique a été mise en évidence par Harilal et al. [4], et ce phénomène est couramment nommé « plume splitting ».

La pression a aussi une influence sur l'intensité des raies émises. Hong et al. [5] ont montré l'évolution non linéaire de l'intensité des raies de cuivre en fonction de la pression dans l'enceinte, plus précisément, ils ont montré qu'elles augmentent de manière significative à partir de 100 Pa. De manière à mettre en évidence l'influence de la pression dans l'enceinte sur l'intensité des raies émises ainsi que sur les temps caractéristiques de relaxation, nous allons représenter l'évolution temporelle du maximum de la luminance de la raie d'Al(I) à 396.15 nm, et celui de la raie d'Al(II) à 466.30 nm. Cette expérience va être réalisée pour des distances par rapport à la cible égales à $z = 2.5$ et 3.5 mm.

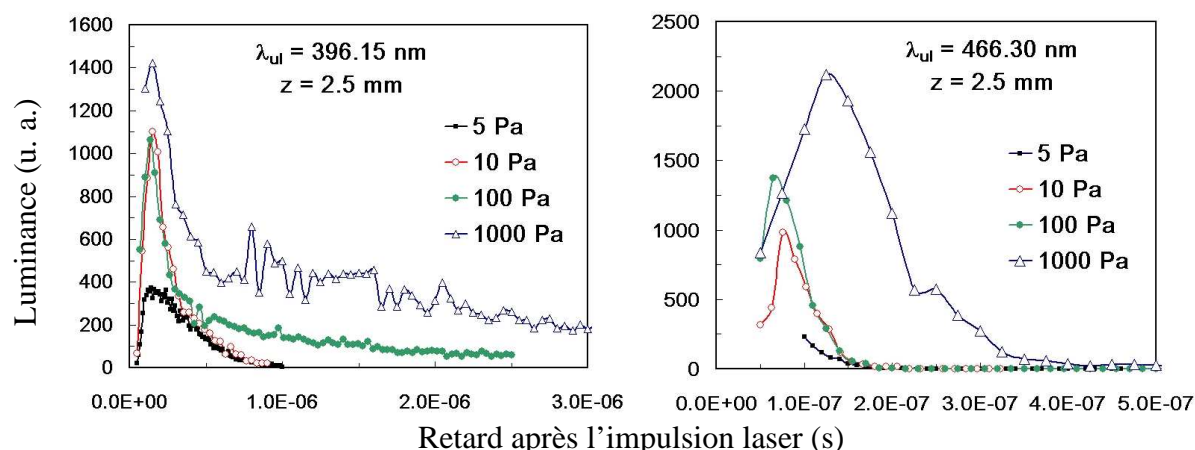


figure 5.19 : Influence la pression sur l'évolution temporelle de la luminance des raies de Al(I) à 396.15 et de Al(II) à 466.30 nm

On constate sur la figure 5.19 que la luminance de la transition fondamentale de la raie d'Al(I) à 396.15 nm augmente avec la pression. Cet effet est dû au confinement du plasma d'aluminium par l'air ambiant qui implique une augmentation de la fréquence de collision. Nous constatons le même effet en ce qui concerne la densité des électrons (figure 5.19, droite): le confinement du plasma tend à augmenter la densité électronique d'une part, et l'ionisation de l'air ambiant fournit des électrons supplémentaires d'autre part.

Nous observons également que le temps de relaxation des espèces excitées augmente avec la pression. Nous avons récapitulé sur le tableau 5.4 les différents temps de relaxation obtenus par la régression des signaux de la figure 5.19 par des lois exponentielles.

transition	P = 5 Pa	P = 10 Pa	P = 100 Pa	P = 1000 Pa
396.15 (nm)	211 ns / 177 ns	200 ns / 170 ns	1.1 μ s / 1.3 μ s	2 μ s / 1.7 μ s
466.30 (nm)	27 ns / 44 ns	25 ns / 40 ns	20 ns / 50 ns	74 ns / 150 ns

tableau 5.4 : Influence de la pression sur les temps de relaxation des luminance des raies à 396.15 et 466.30 nm à $z = 2.5$ mm / $z = 3.5$ mm de la surface

Nous pouvons en déduire que les temps de relaxation de la densité électronique se situent entre ceux des deux états excités de Al(I) et Al(II). On constate de plus que la pression agit de façon plus significative sur la densité de l'état excité de Al(I) à 3.14 eV que sur la densité de l'état excité de la transition de Al(II).

Ce résultat montre que du fait des collisions entre le plasma et l'air ambiant, le degré d'excitation augmente de manière plus importante que le degré d'ionisation, ce dernier étant compensé par les phénomènes de recombinaison qui comme nous l'avons dit au paragraphe 5.1.b sont importants à l'interface plasma - air ambiant.

Cette augmentation de la luminance avec la pression ambiante est un résultat très important pour les applications d'analyse de compositions de surfaces : on pourra augmenter la luminance des spectres enregistrés, et par conséquent diminuer le seuil de détection en augmentant la pression dans l'enceinte. De plus, l'intégration des spectres peut se faire sur des temps plus longs, ce qui améliore le rapport signal sur bruit.

Ce paragraphe 5.1 nous a permis de caractériser l'évolution spatio-temporelle de la densité des espèces ablatées diffusant dans différentes pressions d'air ambiant. Néanmoins, le plasma étudié dans ces conditions étant optiquement mince, nous n'avons pu déterminer la densité des états fondamentaux de Al(I), qui est une donnée importante pour l'étude de la cinétique chimique du plasma.

5.2 Etude de la relaxation du plasma aux temps courts et près de la surface : plasma optiquement épais

Dans ce paragraphe nous démontrons qu'il est possible d'accéder à l'évolution spatio-temporelle de la densité de l'état fondamental de Al(I) lorsque la distance z entre l'axe d'imagerie et la surface de la cible est inférieure ou égale à 1 mm, et les temps d'acquisition t_d inférieurs à 200 ns.

Nous allons déterminer l'évolution spatio-temporelle de la densité des états inférieurs et supérieurs des transitions d'Al(I) à 396.15 et 308.21 nm en appliquant la méthode de résolution de l'équation de transfert radiatif développée au chapitre 3 sur les raies auto-absorbées.

Nous allons, dans un premier temps, déterminer les temps de relaxation de la densité de l'état fondamental de l'aluminium atomique lorsque la pression dans l'enceinte est égale à 5 Pa, puis nous allons étudier l'influence de la pression dans l'enceinte sur les spectres ainsi que sur la détermination des densités.

5.2.a Etude de la relaxation du plasma pour $z = 1$ mm ; $P = 5$ Pa

La même étude que celle développée au paragraphe précédent est menée pour le traitement des spectres expérimentaux enregistrés à $z = 1$ mm de la surface, et pour une pression de l'air ambiant égale à 5 Pa. Dans un premier temps, nous avons mesuré pour différents retards par rapport à l'impulsion laser le diamètre de la région lumineuse, qui correspond à l'épaisseur sur laquelle sont réparties les espèces excitées. Puis, l'équation de transfert radiatif (équation 3.13) est intégrée numériquement. Les hypothèses utilisées pour réaliser cette intégration sont identiques à celles décrites au chapitre 3. Nous les rappelons :

- les profils spatiaux des densités sont gaussiens
- les répartitions spatiales de la densité électronique et celle de la densité des états excités sont identiques
- la contribution des ions à l'élargissement Stark des raies spectrales est négligée
- la répartition spatiale de la densité de l'état fondamental de Al(I) s'étend sur une zone plus large que celle des états excités (ce qui assure la décroissance de la température d'excitation sur les bords du plasma).

De façon à mettre clairement en évidence la forte déformation des raies enregistrées pour des temps courts après l'impulsion laser près de la surface, nous avons tracé sur la figure 5.20 les spectres d'Al(II) à 466.30 nm à 50 et 80 ns après l'impulsion laser.

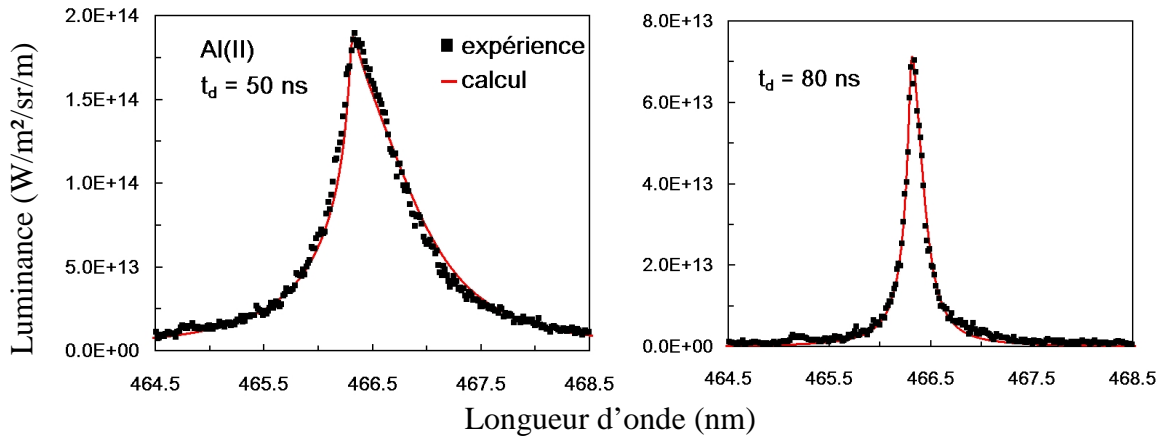


figure 5.20 : Spectres de la transition d'Al(II) à 466 nm, pour des retards de 50 et de 80 ns après l'impulsion laser

On peut observer la forte asymétrie de la raie pour $t_d = 50$ ns. Nous avons montré au chapitre 3 que l'origine de cette déformation provient des gradients de densité électronique aux bords du plasma (voir figure 3.6). Pour $t_d = 80$ ns, le profil de la raie est devenue symétrique, du fait de la diminution des gradients de densité électronique par les phénomènes de diffusion et de recombinaison.

Les spectres ont été comparés avec le résultat de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif pour différents instants après l'impulsion laser. Les valeurs de la densité électronique et celle de l'état excité de la transition d'Al(II) à 466.30 nm déduites de ces simulations au centre du plasma sont reportées sur la figure suivante :

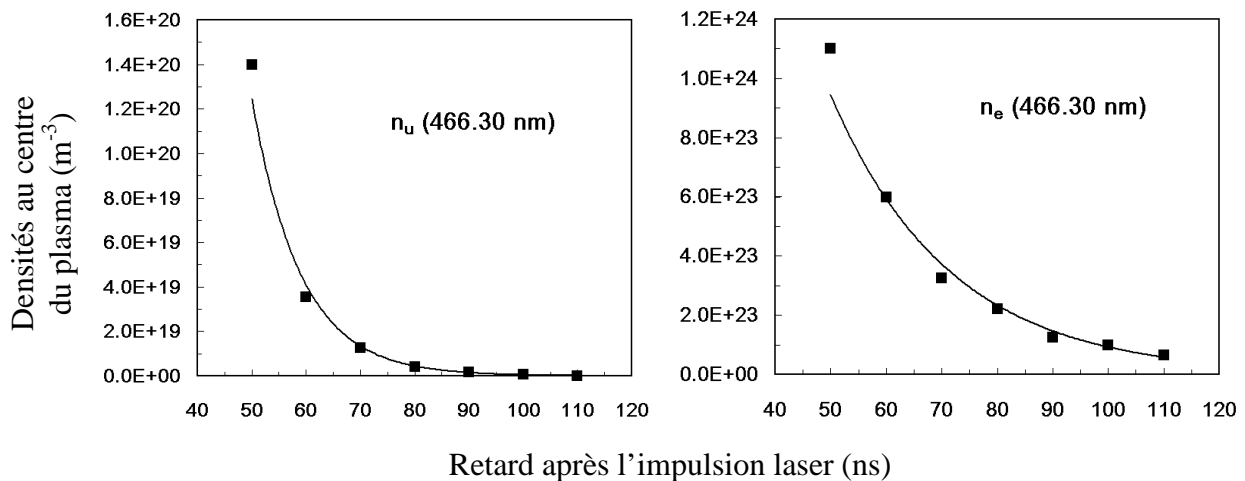


figure 5.21 : Evolutions temporelles des densités des états excités (gauche) et des électrons (droite) au centre du plasma

Ces évolutions temporelles suivent des lois de décroissances exponentielles. Les temps caractéristiques de ces densités sont : $\tau_{nu}(466.30 \text{ nm}) = 10$ ns ; et $\tau_{ne}(466.30) = 22$ ns. Ces temps caractéristiques sont deux fois plus faibles que ceux que nous avons obtenus lorsque la distance entre la surface de la cible et l'axe d'imagerie était fixée à de 2 mm.

Pour cette transition ionique, il n'a pas été possible de déterminer la densité de l'état inférieur de la transition, celui-ci n'étant pas assez peuplé pour produire des déformations dues aux effets d'auto-absorption. Cependant, nous pouvons estimer la densité maximale de

l'état inférieur de la transition à 466.30 ns en évaluant à partir de quelle densité le spectre simulé s'écarte du spectre expérimental. Cette évaluation est réalisée sur les spectres enregistrés à $t_d = 50$ ns et 80 ns après le déclenchement de l'impulsion laser.

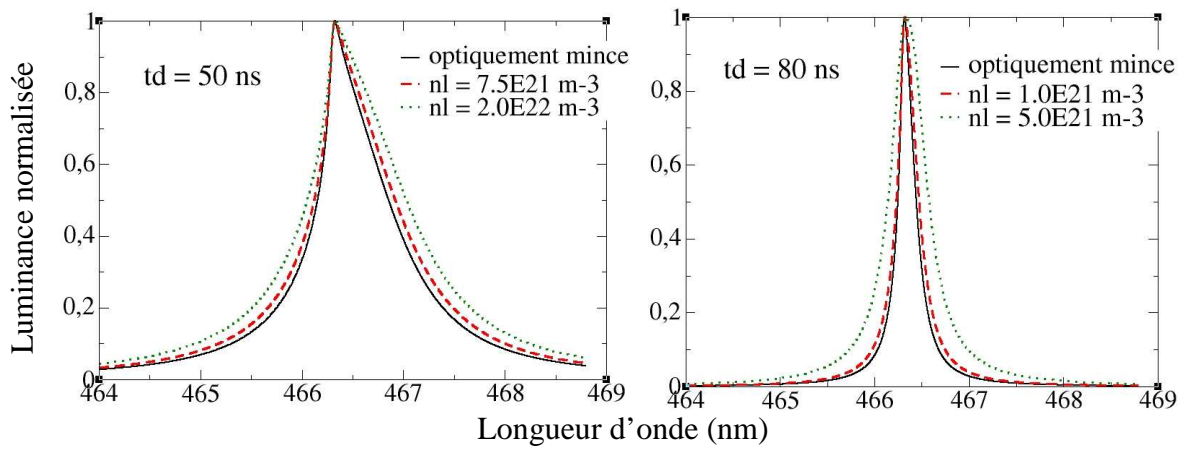
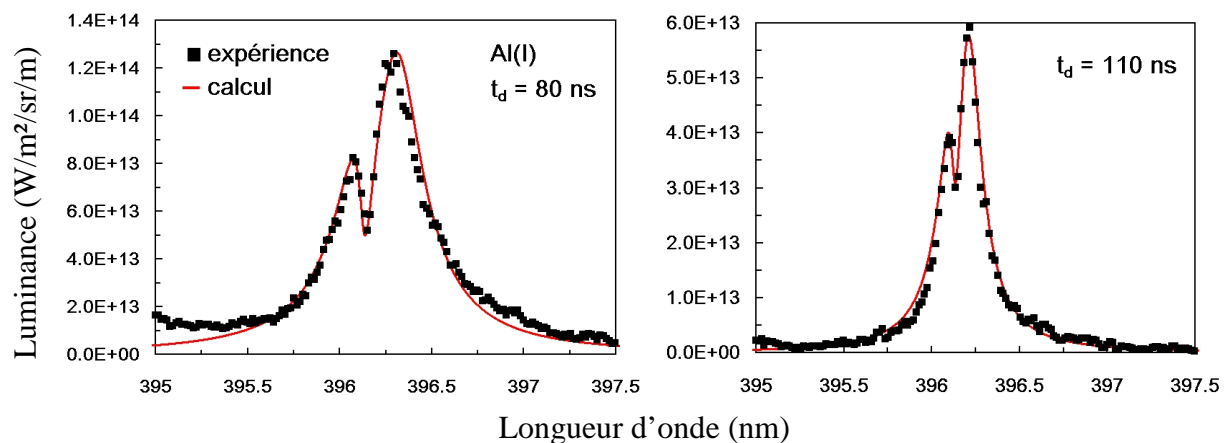


figure 5.22 : Evaluation de la densité maximale de l'état inférieur de la transition d'Al(II) à 466.30 nm pour $t_d = 50$ ns et $t_d = 80$ ns

On constate sur la figure 5.22 pour $t_d = 50$ ns, que le profil de raie calculé s'écarte du profil obtenu lorsque l'on considère la transition comme optiquement mince pour $n_1 > 7.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, c'est à dire pour une température d'excitation de la transition (voir équation 3.20) inférieure à 12 700 K. En ce qui concerne le profil de raie enregistré à $t_d = 80$ ns, on évalue la densité maximale de l'état inférieur de la transition à $1.0 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, ce qui correspond à une température d'excitation minimale de 7 700 K.

La figure suivante montre les spectres des transitions d'Al(I) à 308.21 et 396.15 nm pour des retards $t_d = 80$ et 110 ns.



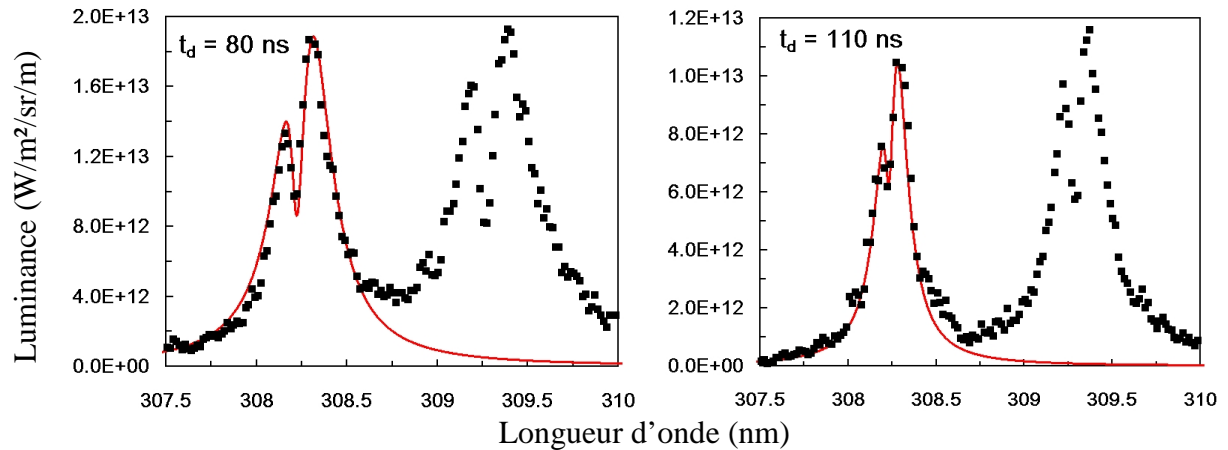


figure 5.23 : Spectres de la transition d'Al(I) à 396.15 nm et 308.21 nm, pour des retards $t_d = 80$ et 110 ns après l'impulsion laser

Nous constatons que les spectres des transitions résonnantes de Al(I) présentent un pic d'absorption centré autour de la fréquence fondamentale de la transition. Nous avons vu au chapitre 3 que ce phénomène est révélateur de l'existence de gradients de température d'excitation aux bords du plasma. La largeur et la profondeur de ce « trou » sont directement liées à la densité de l'état fondamental de l'aluminium. Ainsi, les simulations de ces spectres nous permettent de déterminer l'évolution spatio-temporelle de la densité de l'état fondamental, ainsi que celle de la température d'excitation des transitions. L'évolution de ces grandeurs au centre du plasma sont représentées sur la figure suivante :

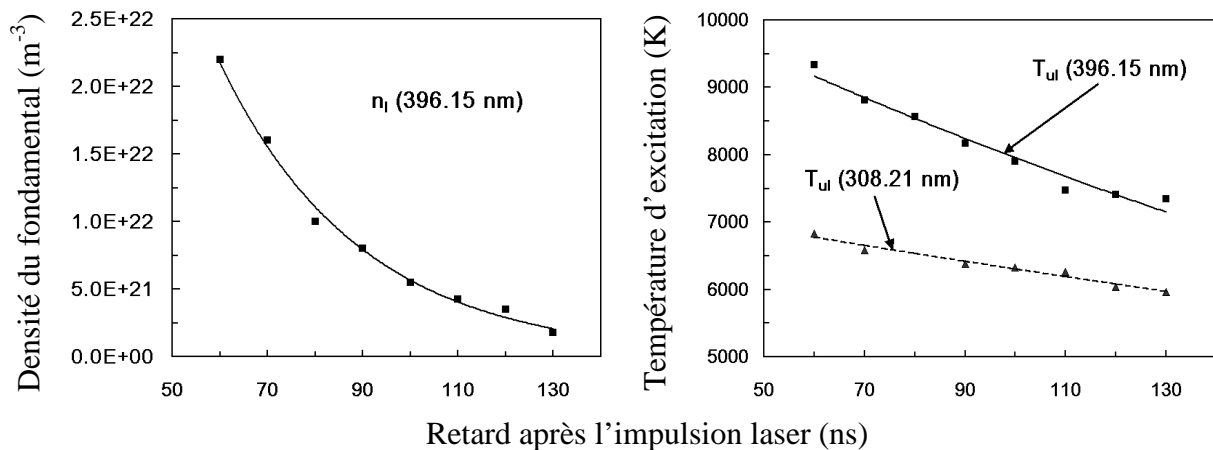


figure 5.24 : Evolutions temporelles de la densité de l'état fondamental de Al(I) au centre du plasma et des températures d'excitation des transitions à 396.15 et 308.21 nm

L'évolution temporelle des températures d'excitation montre clairement que le plasma est hors équilibre à chaque instant : l'état excité à 4.02 eV est sous peuplé par rapport à celui situé à 3.14 eV. En ce qui concerne l'évolution temporelle de la densité de l'état fondamental, on constate une décroissance monotone, ce qui signifie que la relaxation de cet état est dominée par les phénomènes de diffusion, et non par les phénomènes de recombinaison.

En ce qui concerne l'évolution de la densité électronique, nous obtenons les résultats représentés en figures 5.25 :

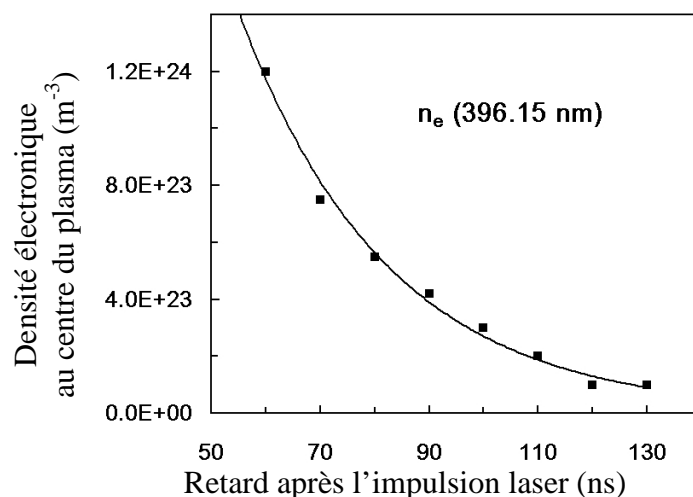


figure 5.25 : Evolution temporelle de la densité électronique au centre du plasma mesurée à partir de la transition d'Al(I) à 396.15 nm

Les temps de relaxation des densités mesurés sont récapitulés dans le tableau suivant :

τ_{nu} (396.15 nm)	τ_{nu} (308.21 nm)	τ_{nl} (396.15 nm)	τ_{ne} (396.15 nm)	τ_{Tul} (396.15 nm)
20 ns	27 ns	30 ns	27 ns	280 ns

tableau 5.5 : Temps caractéristiques de relaxation des densités au centre du plasma

Nous constatons que ces temps caractéristiques sont compris entre 20 et 30 ns. Celui de la densité de l'état fondamental de l'aluminium atomique est du même ordre de grandeur que celui de la densité électronique, ce qui signifie que ce sont les phénomènes de diffusion qui pilotent le refroidissement du plasma. Cette conclusion illustre toute la complexité d'une modélisation du phénomène d'ablation sous basse pression : les phénomènes de diffusion et les processus chimiques ne peuvent être traités séparément.

Rappelons qu'une autre donnée d'entrée du programme de résolution de l'ETR est le rapport entre la largeur de la répartition spatiale de la densité de l'état fondamental et celle de l'état excité de la transition (voir équation 3.19). Evidemment, pour la simulation de ces spectres, ce rapport est supérieur à l'unité (condition nécessaire à la diminution de la luminance au centre de la raie).

En ce qui concerne la raie à 396.15 nm, ce rapport est compris entre 1.5 (pour $t_d = 60$ ns) et 2.5 (pour $t_d = 130$ ns) ; pour la transition à 308.21 nm, il est compris entre 1.75 (pour $t_d = 50$ ns) et 3.0 (pour $t_d = 130$ ns). Ces valeurs montrent que la vapeur d'aluminium qui entoure le plasma reste logiquement répartie sur une région plus grande que le plasma à chaque instant.

Dans ce paragraphe, nous avons caractérisé la relaxation d'un plasma d'aluminium créé dans l'air à une pression égale à 5 Pa, lorsque la distance entre l'axe d'imagerie et la surface de la cible est fixée à 1 mm, et pour des retards après le déclenchement de l'impulsion laser compris entre 50 et 130 ns. Nous venons de voir que dans ces conditions expérimentales particulières, le plasma est optiquement épais pour les transitions impliquant l'état fondamental de Al(I). La simulation des spectres auto-absorbés permet de déterminer la densité de l'état fondamental de l'aluminium, dont la connaissance s'avère précieuse pour l'élaboration et la validation d'un modèle collisionnel-radiatif, dans le but de quantifier la composition chimique de la cible.

Nous allons à présent évaluer l'influence de la pression sur les spectres enregistrés dans les mêmes conditions d'acquisition : les retards après l'impulsion laser sont inférieurs à 200 ns et la distance d'observation est inférieure à 1 mm.

5.2.b Etude de la relaxation du plasma pour $z < 1$ mm ; $10 < P < 1000$ Pa

Dans le paragraphe 5.1.c, nous avons présenté l'influence de la pression de l'air dans l'enceinte sur les spectres enregistrés. Plus précisément, nous avons vu que, lorsque la pression augmente, la luminance des raies, mais aussi les temps caractéristiques de relaxation augmentent.

Nous allons maintenant étudier l'influence de la pression sur la forme des spectres enregistrés.

- $P = 10$ Pa

Pour $z = 1$ mm et pour $t_d = 80$ ns après le déclenchement de l'impulsion laser, la simulation de la transition résonnante de Al(I) à 396.15 nm met en évidence une augmentation de la température d'excitation (au centre du plasma) de 14 % par rapport à la température d'excitation obtenue à 5 Pa dans les mêmes conditions. Cette augmentation est de 18 % pour $t_d = 120$ ns, ces résultats confirment donc les conclusions du paragraphe 5.1.c.

- $P = 100$ Pa

Nous pouvons expliquer l'augmentation de la luminance des raies spectrales avec la pression dans l'enceinte par les phénomènes suivants :

- le taux de collision produisant les états excités est supérieur à celui des collisions qui les détruisent
- les effets de confinement du plasma [4] entraînent une augmentation des densités des espèces.

Il est alors juste de penser que ces augmentations des densités des espèces seront plus importantes dans la région d'interaction entre le plasma et l'air ambiant, c'est à dire aux bords du plasma.

La figure 5.26 illustre ce propos :

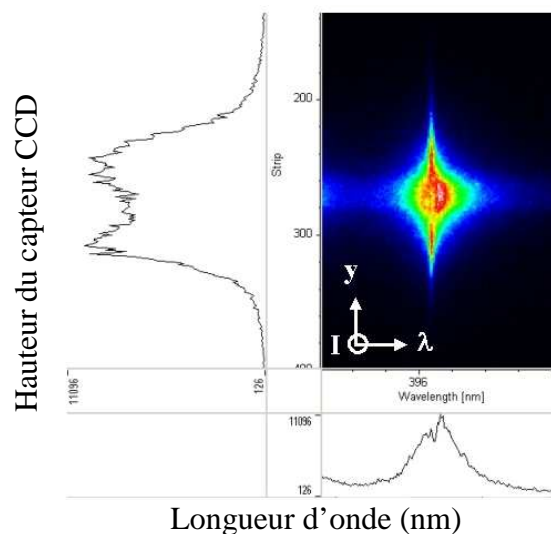


figure 5.26 : Image du plasma d'aluminium pour la transition à 396.15 nm pour un retard $t_d = 124$ ns après l'impulsion laser ($P = 100$ Pa)

Nous constatons sur la figure 5.26 que le profil latéral (suivant Oy), obtenu à la transition fondamentale, présente une augmentation de luminance sur les bords du plasma. De plus, ce rayonnement de bord est spectralement étroit autour de la transition fondamentale. Pour illustrer les conséquences de ce phénomène sur les spectres enregistrés, nous avons reporté sur la figure suivante l'évolution temporelle des spectres expérimentaux de la transition à 396.15 nm obtenus pour $z = 0.8$ mm.

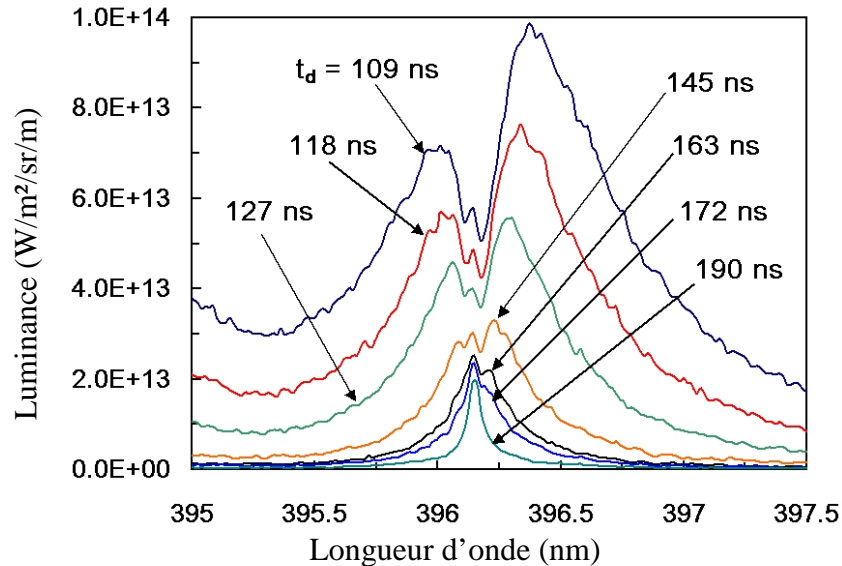


figure 5.27 : Transitions d'Al(I) à 396.15 nm, $P = 100$ Pa, et $z = 0.8$ mm

Les spectres de la figure 5.27 montrent clairement une augmentation de luminance qui a lieu à la longueur d'onde fondamentale de la transition, et qui est due au rayonnement ayant lieu aux bords du plasma.

Nous attribuons ce rayonnement aux transferts d'énergie ayant lieu entre la vapeur d'aluminium en expansion et l'air ambiant, préalablement excité et ionisé par les phénomènes suivants :

- la propagation de l'onde de choc produite au moment de l'ablation [6,7]
- l'éjection d'électrons rapides pendant l'interaction de l'impulsion laser avec la cible [8]
- la photo-ionisation de l'air induite par l'émission de rayons X au tout début de la recombinaison du plasma [9].

Ainsi, le plasma d'aluminium diffuse dans une atmosphère d'air ionisé, et les collisions à l'interface plasma-air peuplent les états excités de l'aluminium atomique, ce qui induit un rayonnement se superposant au spectre auto-absorbé de la transition.

Ce rayonnement de bord étant spectralement étroit, nous pouvons en déduire que les collisions qui ont lieu dans la zone d'interaction entre le plasma d'aluminium et l'air ambiant sont suffisamment nombreuses pour produire des espèces excitées, mais pas assez pour augmenter de façon notable la densité électronique, et induire un élargissement et un décalage par effet Stark notable sur le profil spectral de ce rayonnement de bord.

Nous présentons sur la figure suivante certains spectres de la figure 5.27 avec les résultats de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif.

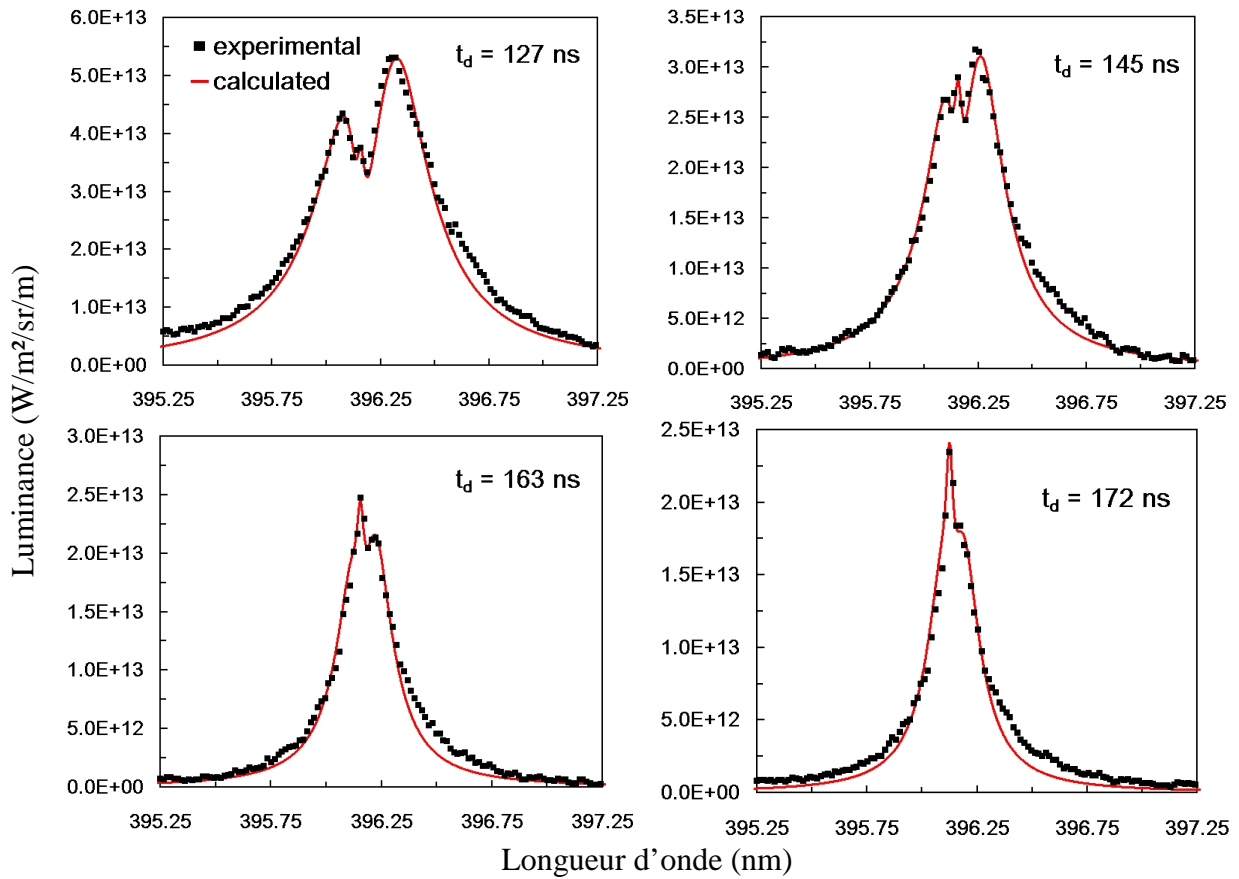


figure 5.28 : Spectres de la raie d'Al(I) à 396.15 nm ; $P = 100 \text{ Pa}$, $z = 0.8 \text{ mm}$

Pour simuler ces spectres, nous avons fait l'hypothèse que les densités sont réparties de manière uniforme au centre du plasma (notées n_{i0}), et qu'elles décroissent de façon linéaire sur les bords du plasma. L'augmentation de luminance à la transition fondamentale est simulée en imposant une augmentation de densité des états excités ainsi qu'une augmentation de la densité électronique aux bords du plasma (notées n_{ie}) :

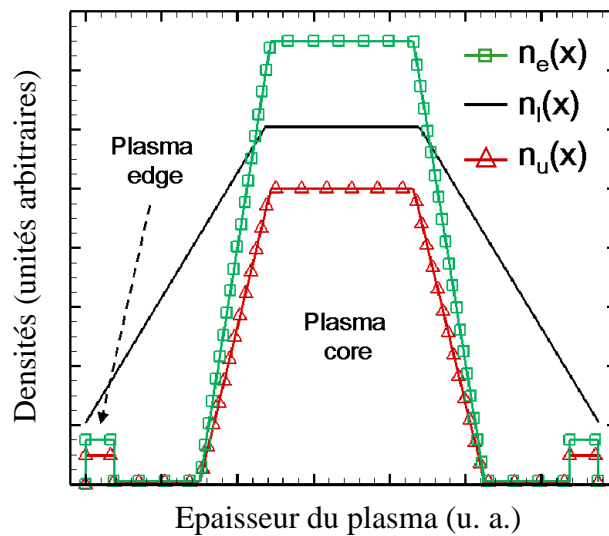


figure 5.29 : Répartitions spatiales des densités utilisées pour les simulations des spectres de la figure 5.28

Bien que le nombre de spectres expérimentaux simulés soit restreint, les simulations conduisent à des évolutions (exponentielles) cohérentes des densités au centre du plasma, auxquelles sont associés les temps caractéristiques suivants :

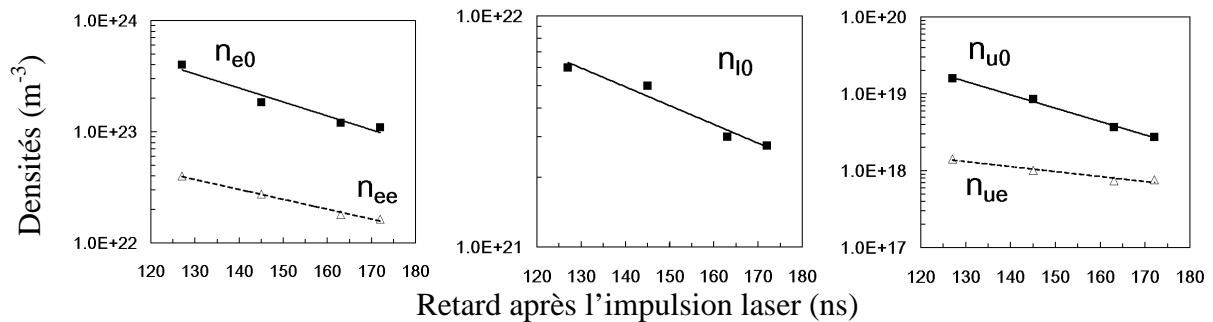


figure 5.30 : Densités au centre (indice 0) et au bord (indice e) du plasma déterminées à partir des simulations des spectres de la figure 5.28 ($P = 100 \text{ Pa}$)

Les temps caractéristiques obtenus sont les suivants : $\tau_{ne} = 35 \text{ ns}$; $\tau_{nl} = 53 \text{ ns}$; $\tau_{nu} = 25 \text{ ns}$, ils sont légèrement supérieurs à ceux déterminés à 5 Pa. Plus particulièrement le temps caractéristique de relaxation de la densité de l'état fondamental est deux fois plus grand. Ceci est dû au fait que ce temps est directement lié à la vitesse de diffusion des espèces, ralentie du fait du confinement du plasma par l'interaction avec l'air ambiant. Le fait que les temps caractéristiques de relaxation soient proches de ceux obtenus à 5 Pa signifie que pour les instants proches de l'impulsion laser et pour des faibles distances entre la surface de la cible et l'axe d'imagerie, les phénomènes de diffusion ne dépendent pas de la pression dans l'enceinte [4].

On constate qu'une ré-augmentation de la densité des états excités aux bords égale à seulement $r_u = n_{ue} / n_{u0} = 10\%$ de la densité au centre suffit pour simuler le pic observé au centre de la raie. Nous allons sur la figure suivante étudier l'influence du paramètre r_u sur les profils des raies spectrales. A partir de la simulation de la raie enregistrée à $t_d = 127 \text{ ns}$ après l'impulsion laser, nous calculons différents spectres pour différentes valeurs de ce rapport.

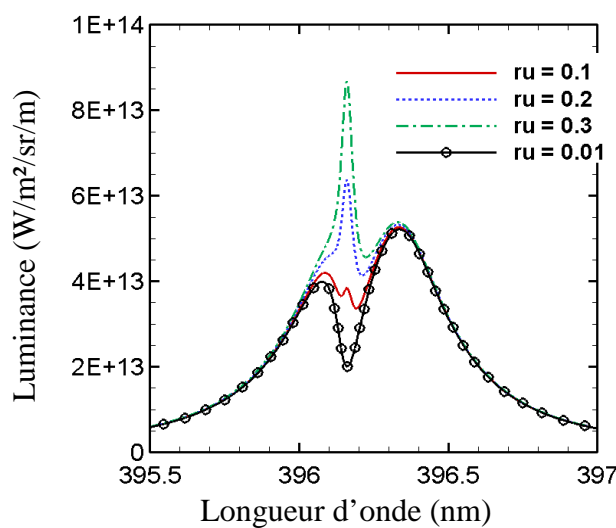


figure 5.31 : Influence de la densité des états excités au bord du plasma. Le spectre pour lequel $r_u = 0.1$ correspond à la simulation du spectre expérimental enregistré à $t_d = 127 \text{ ns}$

On constate que la forme du spectre émis est très sensible à la densité des états excités aux bords du plasma. Le rayonnement de bord qui en résulte est émis sans subir les effets d'auto-absorption, et sa luminance est donc élevée. Pour illustrer ce propos, nous avons représenté en figure 5.32 le spectre simulé pour $t_d = 127$ ns avant et après convolution par la fonction d'appareil.

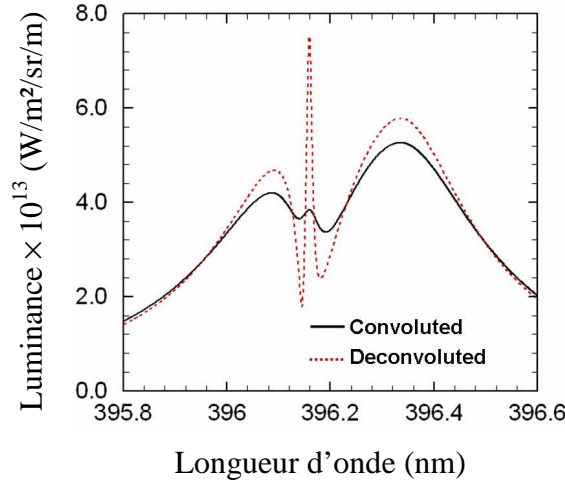


figure 5.32 : Influence de la fonction d'appareil ($t_d = 127$ ns)

Etudions à présent l'influence de la densité au centre du plasma de l'état fondamental de la transition d'Al(I) sur le profil de la raie émise. Comme précédemment, nous prenons comme situation de référence le spectre calculé qui représente le spectre expérimental enregistré à $t_d = 127$ ns. A cet instant, la valeur de la densité de l'état fondamental au centre du plasma déduite de la simulation est égale à : $n_{10} = 6.10^{21} \text{ m}^{-3}$.

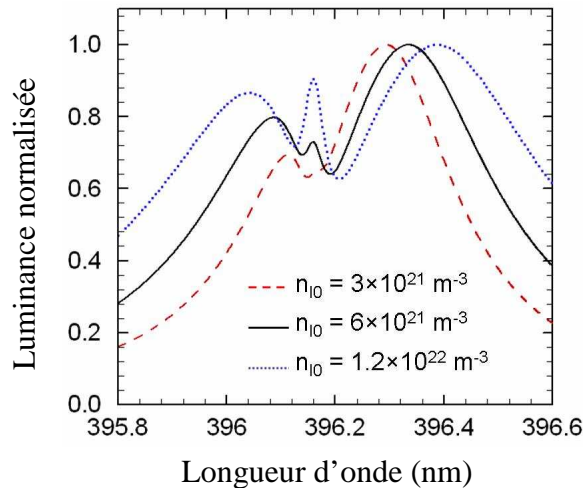


figure 5.33 : Influence de la densité du fondamental au centre du plasma. Le spectre pour lequel $n_{10} = 6.10^{21} \text{ m}^{-3}$ correspond à la simulation du spectre expérimental enregistré à $t_d = 127$ ns

Nous constatons que plus la densité de l'état fondamental augmente, plus le creux d'absorption augmente et s'élargit (voir figure 3.11), ce qui permet à la composante centrale de la raie d'émerger d'autant plus facilement.

- $P = 1000 \text{ Pa}$

L'explication que nous avons donnée sur l'origine du rayonnement de bord se trouve confirmée en observant une augmentation de la luminance mais aussi de la largeur du pic à la longueur d'onde fondamentale de la transition lorsque la pression dans l'enceinte devient supérieure à 100 Pa. Cet effet est bien illustré par la figure 5.34, où nous avons représenté les spectres de la transition d'Al(I) à 396.15 nm, ($z = 0.8 \text{ mm}$) entre 100 et 150 ns après l'impulsion laser, la pression dans l'enceinte étant égale à 1000 Pa.

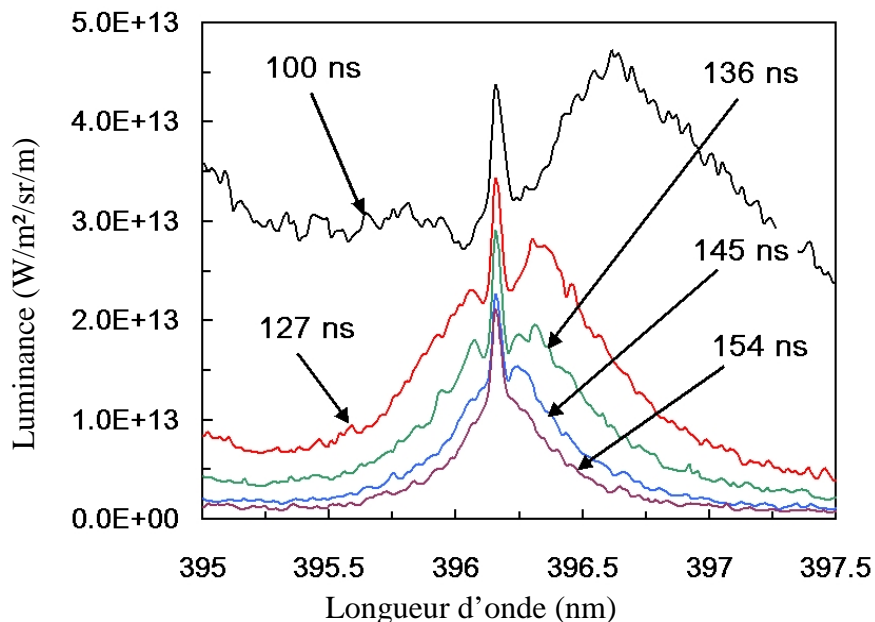
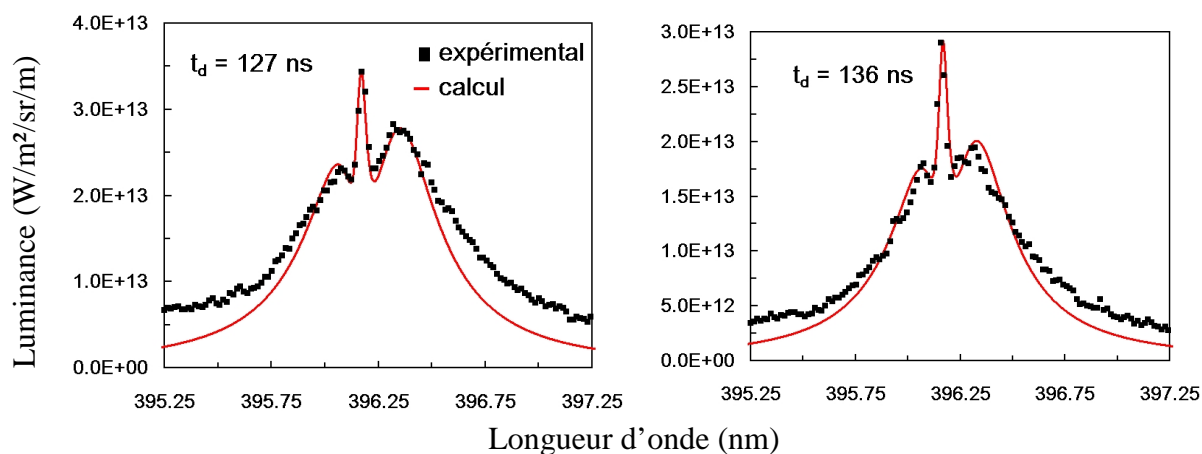


figure 5.34 : Transition d'Al(I) à 396.15 nm, $P = 1000 \text{ Pa}$ et $z = 0.8 \text{ mm}$

Nous observons également que l'augmentation de la pression conduit à une augmentation de l'intensité, mais aussi de la largeur de la composante centrale de la raie. Ce résultat confirme le fait que lorsque la pression d'air dans l'enceinte augmente, la vapeur d'aluminium au cours de sa diffusion interagit avec un plasma d'air plus dense, ce qui implique une augmentation de la fréquence de collisions et donc une augmentation du degré d'excitation et d'ionisation des espèces aux bords du plasma.

La figure suivante montre la simulation des spectres expérimentaux de la figure 5.34 par l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif.



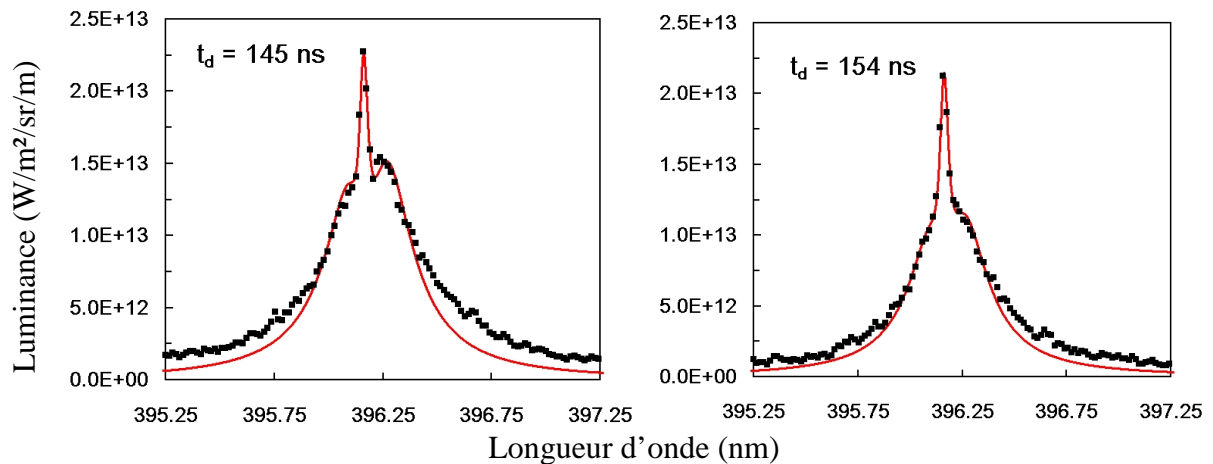


figure 5.35 : Spectres expérimentaux et calculés, $P = 1000$ Pa, $z = 0.8$ mm

Les difficultés à simuler ces spectres sur les ailes de raies ne sont pas liées aux effets de bords que nous étudions : c'est en effet un problème récurrent que l'on observe dès que l'on souhaite simuler les raies lorsque les densités sont trop grandes. Nous avons vérifié que l'effet des ions sur les profils de raies n'est pas suffisant pour expliquer l'écart entre les résultats expérimentaux et les simulations aux ailes des raies. Cet écart peut être attribué à l'augmentation du rayonnement du fond continu (par Bremstrahlung et recombinaison radiative) dû à l'augmentation de la densité des électrons provenant de l'ionisation de l'air ambiant.

Nous présentons en figure 5.35 les évolutions temporelles des densités au centre et au bord du plasma.

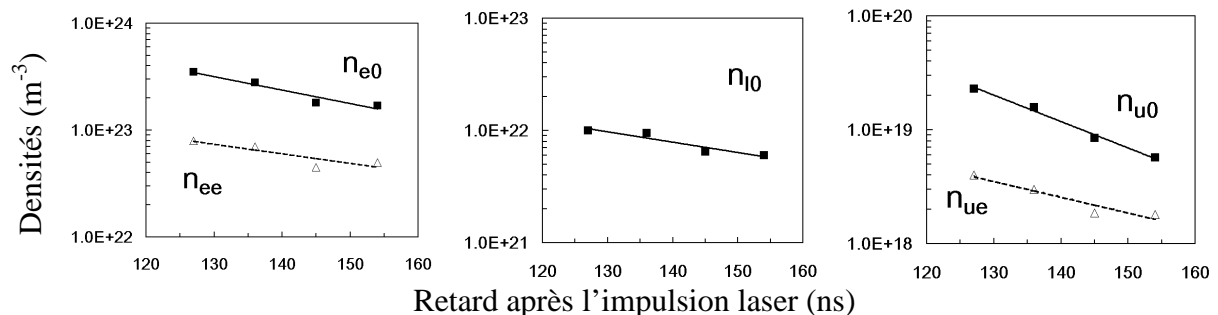


figure 5.36 : Densités au centre (indice 0) et au bord (indice e) du plasma déterminés à partir des simulations des spectres de la figure 5.35 ($P = 1000$ Pa)

Nous obtenons des temps caractéristiques de relaxation des densités très proches de ceux mesurés lors de l'ablation à 100 Pa : $\tau_{ne} = 35$ ns ; $\tau_{ni} = 50$ ns ; $\tau_{nu} = 20$ ns.

En effet, Harilal et al. [4] ont montré que pour des retards par rapport à l'impulsion laser inférieurs à 200 ns, l'expansion du plasma ne dépend pas de la pression environnante : les particules sont éjectées de la surface à des vitesses très importantes (quelques centaines d'électron-Volt), la présence d'air ambiant n'induisant pas le ralentissement des particules sur les échelles de temps considérées.

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé et quantifié la phase de relaxation d'un plasma d'aluminium créé par impulsion laser sous atmosphère d'air réduite. Nous avons mis en évidence les temps caractéristiques de relaxation de la densité électronique, la densité de l'état inférieur, et la densité de l'état supérieur de la transition étudiée pour différentes conditions expérimentales.

En particulier, nous avons vu que ces temps caractéristiques sont de l'ordre de quelques dizaines de nano-secondes à 5 Pa [12]. Précisons à nouveau que ces temps caractéristiques de relaxation sont représentatifs des processus chimiques qui dominent la phase de relaxation du plasma (recombinaison à trois corps, recombinaison radiative, désexcitation) et des phénomènes de diffusion. La diffusion des espèces ablatées dans l'air ambiant sera étudiée plus en détail dans l'annexe A par une simulation Monte Carlo.

Nous avons clairement mis en évidence le fort écart entre les densités mesurées et celles prévues à l'équilibre, ce qui justifie pleinement le fait de développer un modèle collisionnel - radiatif pour prédire la relaxation des densités des espèces. Une étude quantitative de la cinétique des processus électroniques par un code collisionnel - radiatif sera présentée dans l'annexe B. De plus, à partir des évolutions temporelles de la densité des états fondamentaux de l'aluminium atomique, nous avons souligné le rôle dominant de la diffusion dans la relaxation.

Lorsque la pression dans l'enceinte augmente, nous avons mis en évidence l'augmentation des densités ainsi que les temps caractéristiques de relaxation des espèces constitutives du plasma. Cette caractéristique peut s'avérer très intéressante pour diminuer le seuil de détection d'éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Dans nos conditions expérimentales, nous avons mis en évidence la pression critique (égale à 100 Pa) au delà de laquelle la dynamique des particules ablatées est modifiée. Nous avons montré qu'à partir de cette pression critique, la présence d'air ambiant induit une augmentation de la densité électronique et de la densité des états excités de l'aluminium dû aux effets de confinement [13;14]. Lorsque la pression d'air ambiant est supérieure à 100 Pa, les raies spectrales résonnantes auto-absorbées présentent un pic de luminance à la longueur d'onde centrale. Nous avons montré que cette composante spectrale est due à un rayonnement de bord. La simulation de ces raies spectrales permet donc de quantifier les transferts d'énergie entre le plasma d'aluminium diffusant et l'air ambiant, préalablement ionisé par l'onde de choc créée dans les premiers instants qui suivent le phénomène d'ablation, les électrons rapides éjectés de la surface pendant l'interaction du laser avec la surface, et l'émission de rayons X au début de la phase de recombinaison du plasma [15].

Nous avons montré alors que les transferts d'énergie entre l'air ambiant et le plasma sont d'autant plus efficaces que la pression dans l'enceinte augmente.

D. Karabourniotis [10] a simulé des raies de mercure émises par une lampe haute pression, et a observé une diminution de l'épaisseur optique à la transition fondamentale de la raie. Cette diminution de l'épaisseur optique a été mise en évidence par Sechin et al. [11] dans un plasma de sodium. Ces deux auteurs ont attribué ces effets aux phénomènes de transfert d'excitation résonnante (transfert non radiatif) qui ont lieu dans les plasmas dispersifs. Mais les phénomènes qui dominent la cinétique et les causes d'élargissement des raies spectrales qui ont lieu dans ces deux types de plasma sont très différents de ceux que l'on rencontre dans nos plasmas créés par impulsion laser où les processus électroniques dominent la cinétique.

Dans l'objectif de rapprocher nos conditions expérimentales de celles qu'un industriel est susceptible de rencontrer, nous allons dans le chapitre suivant caractériser quantitativement la phase de relaxation d'un plasma produit par impulsion laser à la pression atmosphérique.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] : Aguilera et al. : Characterisation of laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurement. *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 1861-1876
- [2] : Aragon et al. : Spatial characterisation of laser-induced plasma : distributions of neutral atom and ion densities. *Appl. Phys. A*, 79, 1145-1148 (2004)
- [3] : Harilal et al. : Spectroscopic characterisation of laser-induced tin plasma. *Journ of Appl. Phys.*, 98, 013306 (2005)
- [4] : Harilal et al. : Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *Journ. of Appl. Phys.*, 93, 2380-2388 (2003)
- [5] : Hong et al. : Time-resolved plasma emission spectrum analysis at the early stage of laser ablation. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 154-155, (2000), p. 196-200
- [6] : Tao et al. : Effect of shockwave-induced density jump on laser plasma interactions in low-pressure ambient air. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 4027-4030 (2006)
- [7] : J. P. Chen et al. : Initial formation process of laser-induced plasma shock wave in air. *Optics Communications* 176 (2000) 437-440
- [8] : R. C. Issac et al. : Prompt electron emission and collisional ionization of ambient gas during pulsed laser ablation of silver. *Appl. Phys. A* 67, 557-561 (1998)
- [9] : J. T. Costello et al. : X-UV absorption spectroscopy with laser-produced plasmas ; a review. *Phys. Scr. T34*, 77-92 (1991)
- [10] : Karabourniotis et al. : Effects of spatial changes in broadening on self-absorbed lines and its impact on plasma diagnostics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 6608-6625 (2007)
- [11] : Sechin et al. : Resonance radiation transfer in dense dispersive media. *Journ. of Quant. Spectro. Radia. Trans.*, 58, 887-903 (1997)
- [12] : Ribière et al. : Self-absorbed lines analysis of a recombining laser induced aluminum plasma. *High Temp. Mat. Proc.*, vol 12, issue 1, p 111-120
- [13] : Karabourniotis et al. : Electron temperature and density determination in a nonequilibrium laser induced plasma by means of self-reversed-line spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 93, 041501 (2008)
- [14] : Karabourniotis et al. : Impact of the ion quasistatic broadening on the determination of the electron density in a laser induced plasma of aluminum from a self-reversed line. *J. Phys. D.* 42, 1052002 (2009)
- [15] : Ribière et al. Spectroscopic analysis of the excitation transfer from background air to diffusing Al laser produced plasma. *J. Appl. Phys.* 105, 083309 (2009)

Chapitre 6 : SPECTROSCOPIE DE PHOTO-ABSORPTION A DEUX IMPULSIONS LASER A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

Dans le chapitre précédent, nous avons analysé de façon quantitative la relaxation d'un plasma d'aluminium créé sous une atmosphère d'air réduite. Ceci nous a permis de déterminer les temps caractéristiques de relaxation des densités des espèces. Plus particulièrement, nous avons pu déterminer l'évolution temporelle de la distribution spatiale de la densité de l'état fondamental de l'aluminium atomique par l'étude des raies auto-absorbées, dont la connaissance est précieuse car il s'agit de l'espèce atomique en concentration la plus importante dans le plasma.

Dans ce chapitre, nous allons caractériser en absorption la phase de relaxation d'un plasma d'aluminium à la pression atmosphérique. Nous comparerons les résultats obtenus en émission et en absorption, et l'on conclura sur la fiabilité des deux méthodes.

6.1 Analyse de la relaxation du plasma en absorption à $z = 0.9$ mm de la surface

Le dispositif expérimental utilisé est illustré par la figure 4.2. On rappelle que le plasma étudié est le plasma (1), et que l'on utilise le continuum émis par un deuxième plasma (créé par un deuxième laser) situé un centimètre en amont comme source pour l'absorption. Le retard entre la création des deux plasmas est noté t_d , l'acquisition s'effectue 25 ns après la création du deuxième plasma, c'est à dire lorsque celui-ci émet un rayonnement de recombinaison intense et continu.

Dans ce paragraphe, nous allons caractériser en absorption la relaxation du plasma produit par l'impulsion laser (1) pour une distance entre l'axe d'imagerie et la surface de la cible égale $z = 0.9$ mm. Cette distance a été choisie de manière à obtenir un continuum suffisamment intense par rapport à l'intensité des raies émises par le plasma (1) d'une part, et pour que les spectres d'émission des raies d'aluminium montrent des effets d'auto-absorption d'autre part. Ceci nous permettra de comparer les résultats des densités des états fondamentaux obtenus en émission et en absorption.

La distance entre le plan focal de la lentille (situé à l'intérieur de la cible) et la cible est de 28 cm, ce qui implique un diamètre de faisceau laser en interaction avec la cible de 0.7 mm.

Afin de pouvoir intégrer l'équation de transfert radiatif, et comparer les spectres calculés avec les spectres expérimentaux, nous devons préalablement déterminer l'évolution temporelle de la région lumineuse du plasma.

6.1.a Détermination de la dimension du plasma

Dans un premier temps, nous utiliserons la même méthode que dans le cas du traitement des spectres obtenus sous basse pression. Le plasma est enregistré sur toute la hauteur du capteur CCD, et la largeur à mi-hauteur des profils latéraux de l'image enregistrée sont mesurés et utilisés comme paramètre d'entrée du programme.

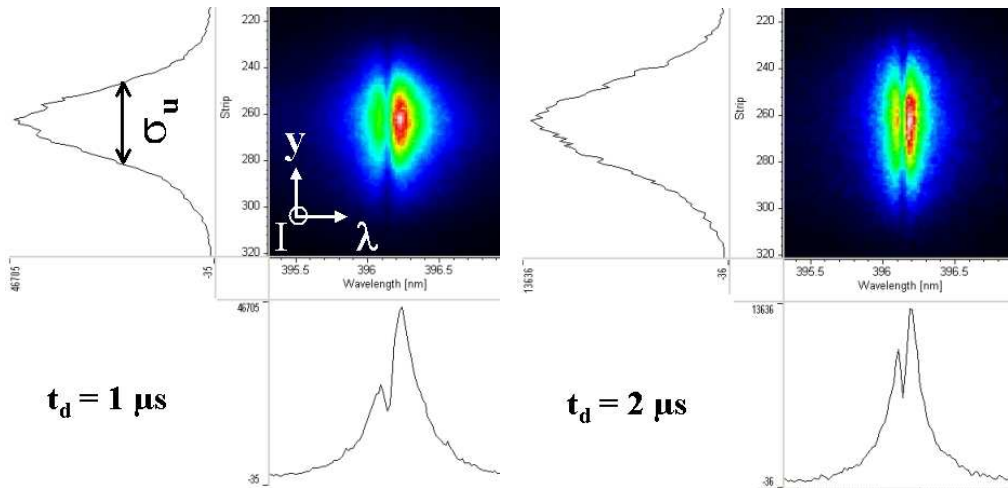


figure 6.1 : Imagerie du plasma à $z = 0.9$ mm de la surface pour raie d'Al(I) à 396.15 nm

Nous constatons clairement sur la figure 6.1, que la largeur du profil latéral (c'est à dire selon Oy) augmente au cours du temps dû aux effets de diffusion. Nous constatons aussi une diminution de la largeur de la raie spectrale due à la relaxation des espèces responsables de l'élargissement de la raie : les électrons (qui induisent un élargissement par effet Stark) et les atomes d'aluminium sur leur état fondamental (qui induisent un élargissement par auto-absorption). Sur la figure 6.2, nous avons tracé l'évolution temporelle de l'épaisseur du plasma en fonction du temps.

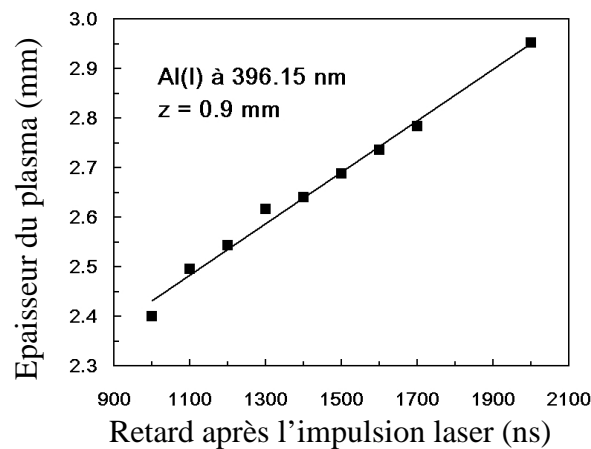


figure 6.2 : Evolution temporelle de l'épaisseur de la zone lumineuse du plasma pour la transition d'Al(I) à 396.15 nm

Ainsi, la figure 6.2 montre une évolution linéaire, qui conduit à une vitesse d'expansion égale à 0.25 km/s. Cette valeur est 50 fois plus faible que celles obtenues au chapitre 5, c'est à dire lorsque le plasma est créé sous basse pression. Les travaux de Harilal et al. [1] et Jeong et al. [2] montrent que l'évolution temporelle de l'épaisseur du plasma suit une loi de puissance. Cette différence de comportement s'explique par le fait que nos mesures ont été effectuées sur une échelle de temps relativement restreinte.

Pour mettre en évidence l'évolution en loi de puissance de la partie lumineuse du plasma, nous avons effectué une expérience de réfraction de faisceau laser. Basée sur les propriétés de variation d'indice de réfraction du plasma, cette technique consiste à faire passer

un faisceau laser parallèlement à la surface, et à enregistrer l'instant pour lequel on détecte une déviation de ce faisceau. La figure 6.3 illustre le dispositif expérimental.

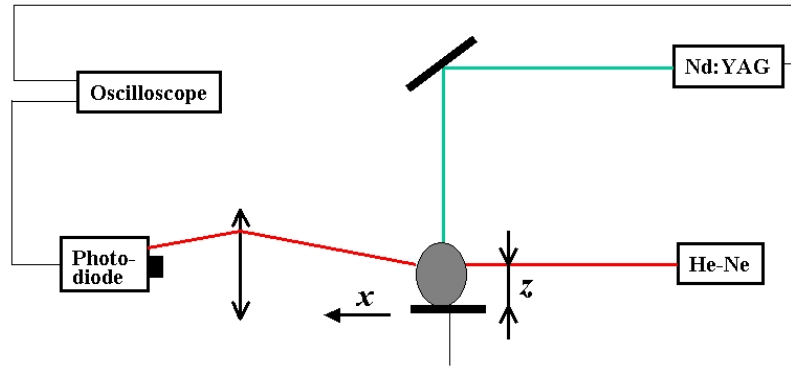


figure 6.3 : Dispositif expérimental permettant les mesures de réfraction

Un laser hélium-néon est atténué et focalisé sur la cellule d'une photodiode. Pour différentes distances entre l'axe d'imagerie et la surface de la cible, on enregistre sur l'oscilloscope la diminution de l'intensité détectée par la photodiode due à la réfraction du faisceau par les gradients de densité des espèces qui ont pour effet de dévier la trajectoire du faisceau.

L'angle de déviation du faisceau laser α dépend de l'intégrale du gradient d'indice de réfraction du milieu :

$$\alpha(z) = \frac{1}{n_0} \int_{\text{chemin}} \frac{dn}{dz} dx \quad \text{eq. 6.1}$$

où n est l'indice de réfraction local du plasma, et n_0 celui de l'air ambiant. x est la direction de propagation du faisceau et z la direction de déviation. Dans nos conditions expérimentales, il ne sera pas possible de déterminer quantitativement les gradients d'indices aux bords du plasma, car le signal détecté par la photodiode est intégré au cours du temps.

Rappelons que l'indice optique complexe d'un plasma est relié à la densité électronique par la relation suivante (voir paragraphe 1.3.a du chapitre 1) :

$$\underline{n}^2 = \underline{\epsilon}_r = 1 - i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega_{\text{laser}} (1 + i \omega_{\text{laser}} \tau)} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_{\text{laser}}^2} \quad \text{eq. 6.2}$$

où la densité électronique intervient dans l'expression de la fréquence plasma ω_p :

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \quad \text{eq. 6.3}$$

La réfraction du faisceau est donc liée aux gradients de densité électronique sur les bords du plasma. Nous avons tracé sur la figure suivante plusieurs signaux enregistrés pour différentes valeurs de la distance z .

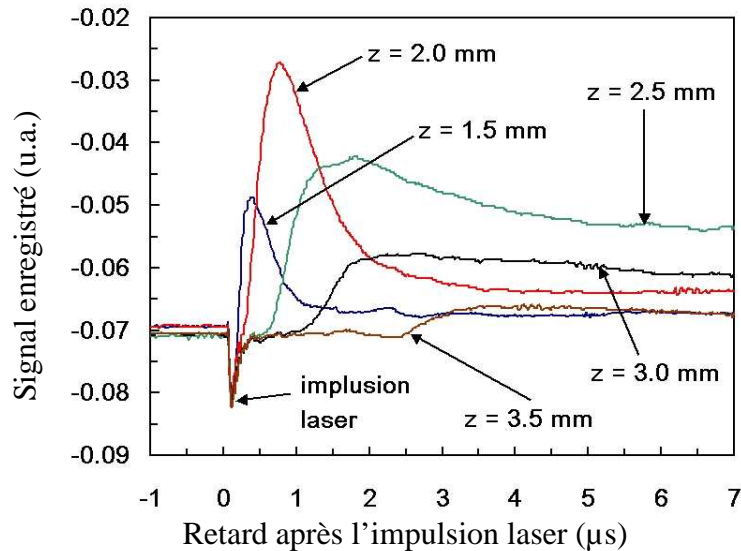


figure 6.4 : Signaux émis par le laser He-Ne enregistrés par la photodiode

Sur la figure 6.4, on distingue un pic proche de l'origine des temps : il s'agit de l'impulsion laser générée par le YAG. Chaque signal correspond à un enregistrement de la déviation du faisceau pour une abscisse z fixée. Ils comportent un maximum, qui correspond en fait à un minimum d'intensité (la photodiode étant polarisée en inverse). Les positions temporelles de ces maxima correspondent aux instants pour lesquels la réfraction du faisceau laser He-Ne est maximale. Cette méthode permet de suivre l'évolution spatio-temporelle de la région du plasma qui possède les gradients de densité électronique les plus élevés, ce qui revient à suivre l'évolution temporelle de l'onde de choc.

Nous avons enregistré les signaux de réfraction pour z compris entre 1.2 et 6.5 mm. Pour chaque position, nous avons relevé l'instant qui correspond au maximum de réfraction :

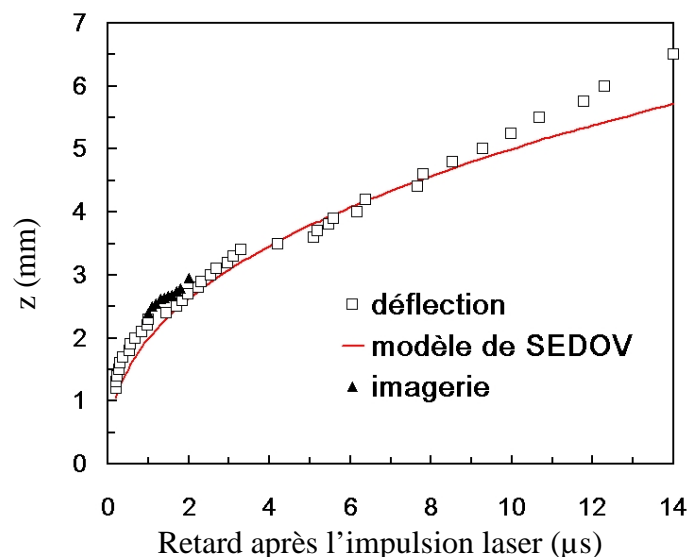


figure 6.5 : Evolution spatio-temporelle de la position de l'onde de choc

Les valeurs de l'épaisseur du plasma obtenues par imagerie sont bien corrélées à l'évolution spatio-temporelle de l'onde de choc : contrairement au cas de l'ablation sous

pression réduite, nous constatons que les particules ablatées diffusent à la même vitesse que l'onde de choc.

La figure 6.5 montre aussi que l'évolution en fonction du temps de l'épaisseur du plasma vérifie une loi de puissance. Nous avons comparé les mesures de réfraction avec le modèle d'explosion de Sedov-Taylor, qui prédit l'évolution spatio-temporelle d'une onde de choc générée par une explosion en un point donné. Les hypothèses nécessaires à la validation d'un tel modèle sont les suivantes :

- la masse de la matière ablatée est négligeable devant la masse totale de l'air ambiant
- la pression derrière l'onde de choc est très supérieure à la pression de l'air ambiant

Dans le cas d'un problème où la géométrie est sphérique, l'évolution temporelle de la distance entre le point où a lieu l'explosion et la localisation de l'onde de choc est donnée par la relation suivante [2] :

$$r = \left(1.175 \frac{E_0}{\rho_\infty} \right)^{1/5} t^{2/5} \quad \text{eq. 6.4}$$

E_0 étant la fraction d'énergie apportée par l'impulsion laser qui se relaxe dans l'explosion, et ρ_∞ est la masse volumique de l'air ambiant avant la perturbation apportée par la propagation de l'onde de choc.

Pour la représentation du modèle de Sedov sur la figure 6.5, le coefficient de proportionnalité devant la variable temporelle de l'équation 6.4 a été ajusté de façon arbitraire. En effet, les grandeurs qui définissent ce terme varient au cours du temps, et il donc est difficile de les estimer. Nous pouvons donc seulement conclure sur le fait que l'évolution temporelle du rayon de l'interface plasma – air ambiant suit une loi proportionnelle à $t^{2/5}$.

Nous constatons de plus sur la figure 6.5 que les mesures par imagerie sont identiques à celles obtenues par réfraction : ce résultat confirme les hypothèses faites sur les répartitions spatiales des densités pour la simulation des spectres (voir chapitre 3) : les électrons et les états excités sont répartis sur une largeur égale.

La figure 6.6 montre les signaux enregistrés sur des échelles de temps beaucoup plus longues que celles représentées sur la figure 6.4 :

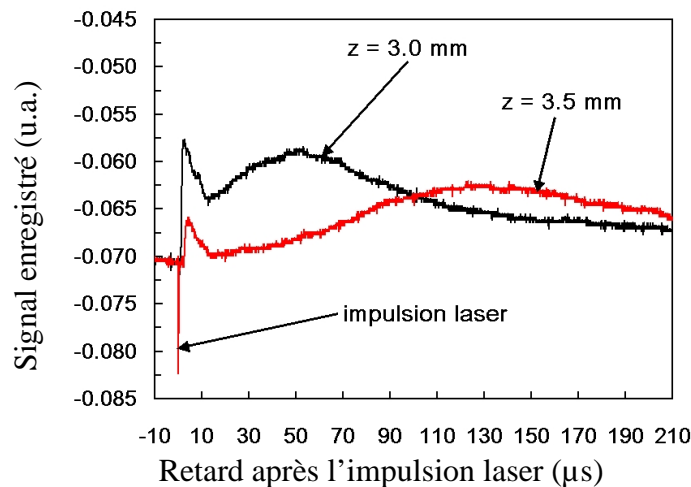


figure 6.6 : Signal de réfraction enregistré par la photodiode

En plus du premier maximum qui correspond à la réfraction du faisceau laser, nous constatons un deuxième maximum correspondant à une deuxième diminution du signal du laser hélium-néon détecté par la photodiode. La position et l'intensité de ce maximum secondaire montrent d'importantes fluctuations. L'origine de ce signal peut provenir d'une réfraction du faisceau supplémentaire mais moins importante due aux gradients de densité des espèces ioniques ou atomiques diffusantes.

Les mesures précédentes (imagerie, réfraction) nous ont permis de déterminer l'épaisseur du plasma, dont la connaissance est indispensable pour l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif, et pour la détermination précise des densités des espèces.

Nous allons à présent étudier et comparer les spectres obtenus en émission et en absorption.

6.1.b Détermination des évolutions spatio-temporelles des densités des espèces ablatées

Comme au chapitre 5, la détermination des densités des espèces ablatées sera effectuée en comparant les spectres expérimentaux avec l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif. Les mêmes hypothèses que celles décrites au chapitre 3 seront utilisées pour intégrer cette équation. Nous les rappelons :

- les répartitions spatiales des densités des espèces suivent des lois gaussiennes
- la répartition spatiale de la densité de l'état fondamental de l'aluminium s'étend sur une région plus grande que celle des états excités (assurant ainsi la diminution de la température d'excitation)
- les répartitions spatiales de la densité électronique et celle des états excités sont identiques
- l'influence des ions sur l'élargissement des raies spectrales est négligé

Lorsque la source d'absorption est suffisamment intense, il est possible de négliger la contribution à l'émission dans l'équation de transfert radiatif. Nous devons donc dans un premier temps étudier les spectres en émission du plasma (1) et comparer leur luminance avec celle du continuum émis par le plasma (2). Ainsi, les spectres des transitions impliquant l'état fondamental de l'aluminium à 396.15 et 308.21 nm sont représentés sur les figures 6.7 et 6.8, pour différents retards t_d après le déclenchement de l'impulsion laser (1) :

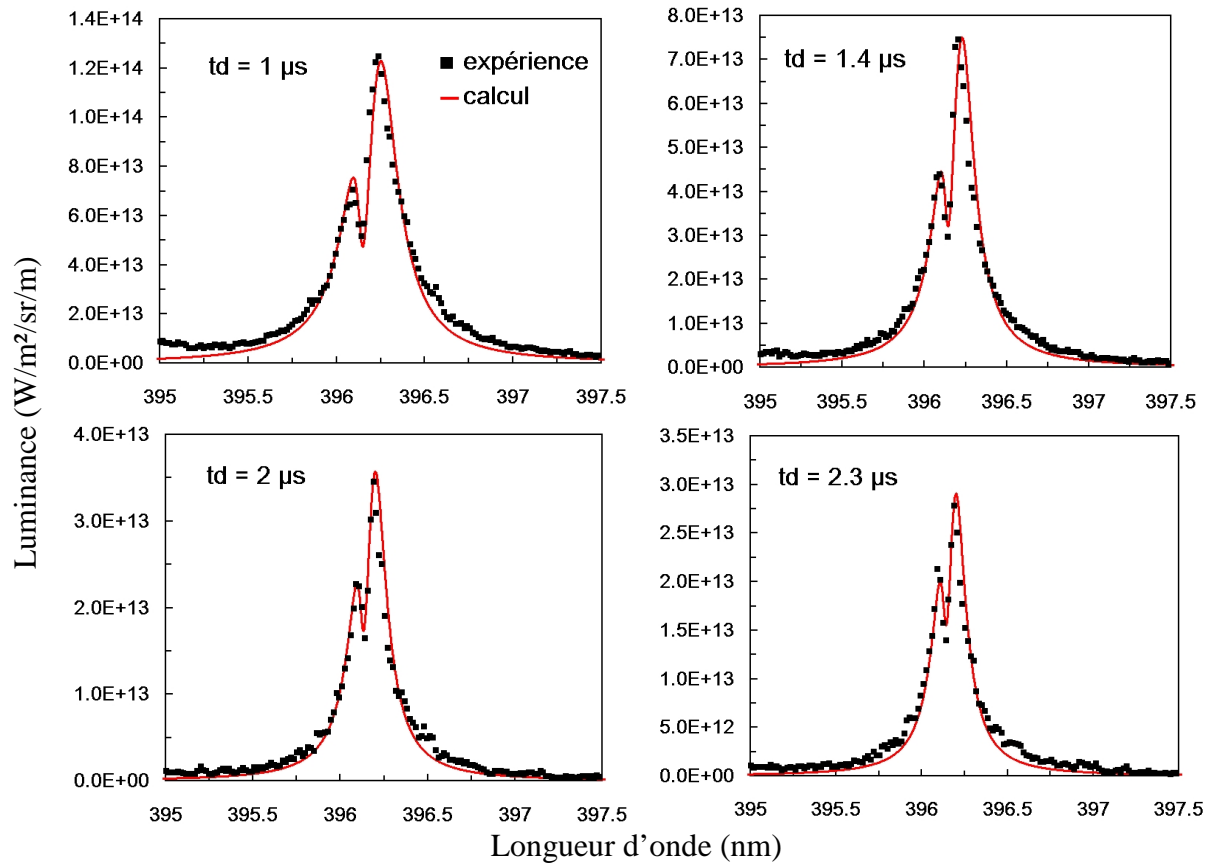
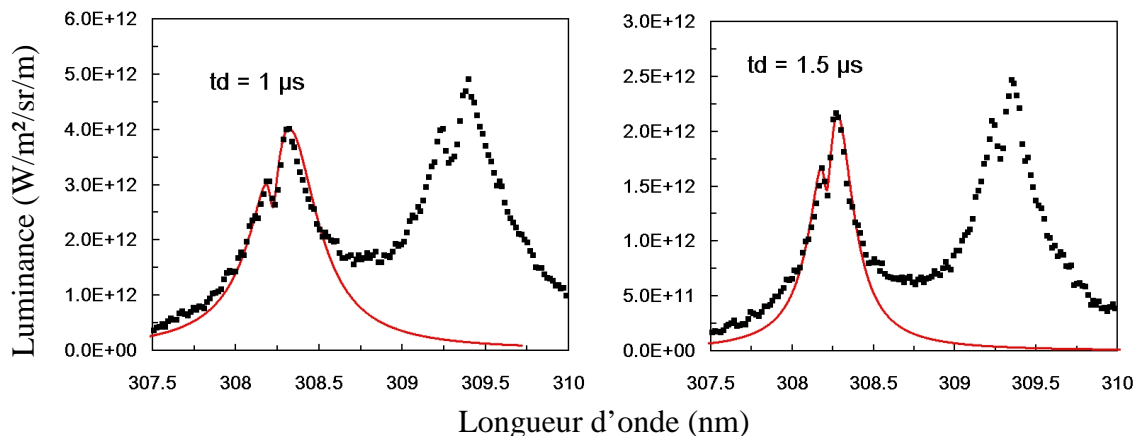


figure 6.7 : Spectres d'émission de la transition résonnante d'Al(I) à 396.15 nm

La figure 6.7 montre que la luminance de la raie d'aluminium diminue au cours du temps, ainsi que sa largeur globale, ceci résultant comme nous l'avons vu au chapitre 5 des effets combinés de la diffusion des espèces et du refroidissement du plasma. Notons une fois de plus que les temps caractéristiques de relaxation sont de l'ordre de la microseconde, c'est à dire 10 fois supérieurs à ceux obtenus lors de l'ablation sous basse pression d'air.

Les spectres de la figure 6.7 montrent aussi que la faible profondeur du pic d'absorption varie peu au cours du temps. Ceci aura donc une forte influence sur la détermination de la densité de l'état fondamental de l'aluminium atomique. Les mêmes conclusions sont valables pour la transition d'Al(I) à 308.21 nm.



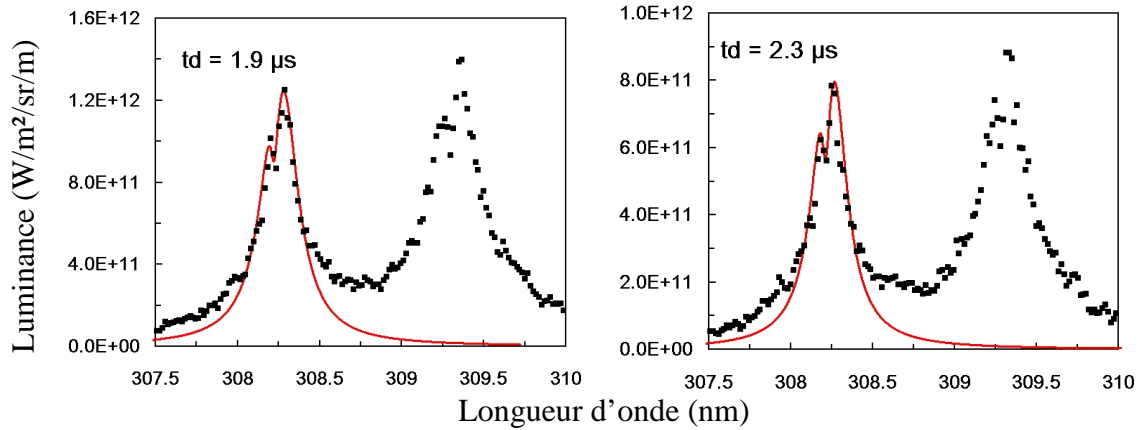


figure 6.8 : Spectres d'émission de la transition d'Al(I) à 308.21 nm

Les luminances des raies à 308.21 et 396.15 nm doivent être comparées avec la luminance du continuum émis par le plasma (2). La figure suivante représente la luminance du continuum 25 ns après la création du plasma (2) :

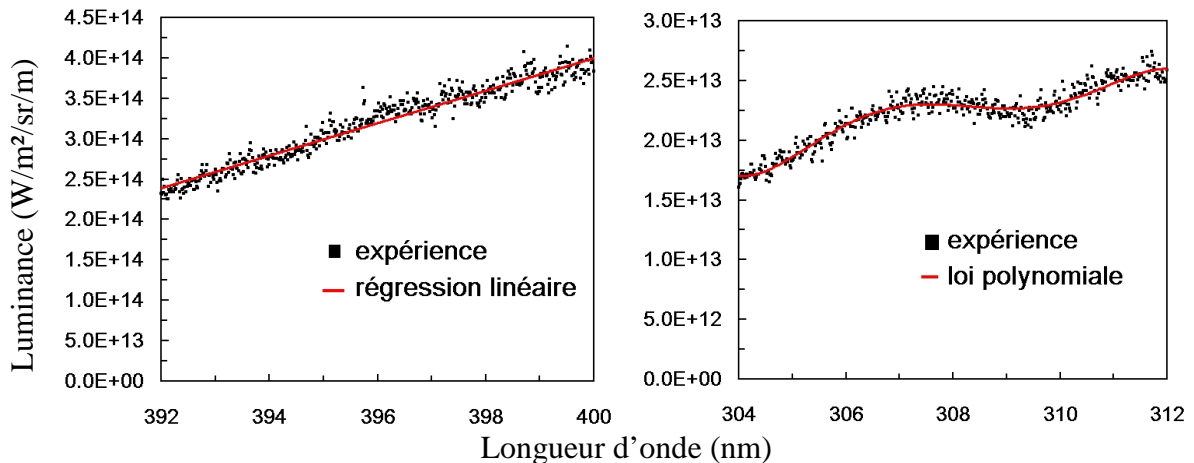


figure 6.9 : Continuum émis par le plasma (2) 25 ns après sa création

Nous constatons que le continuum utilisé pour les expériences d'absorption montre des variations en fonction de la longueur d'onde. Bien que ces variations soient négligeables à l'échelle de la largeur spectrale des raies, nous avons imposé comme condition initiale à l'intégration de l'équation de transfert radiatif une régression (linéaire pour la simulation de la raie à 396.15 nm, polynomiale pour celle à 308.21 nm).

Ainsi, si l'on fait l'hypothèse que le terme d'émission de l'équation de transfert radiatif peut être négligé lorsque les luminances des raies d'émission sont égales au dixième de la luminance du continuum, cela signifie que l'on peut négliger la densité des états excités de l'aluminium atomique dans les simulations des spectres d'absorption à partir de 2 μ s après le déclenchement du laser (1) pour la transition à 396.15 nm, et à partir de 1.5 μ s pour la transition à 308.21 nm.

Sur la figure suivante, nous avons représenté les spectres d'absorption de la transition d'Al(I) à 308.21 nm.

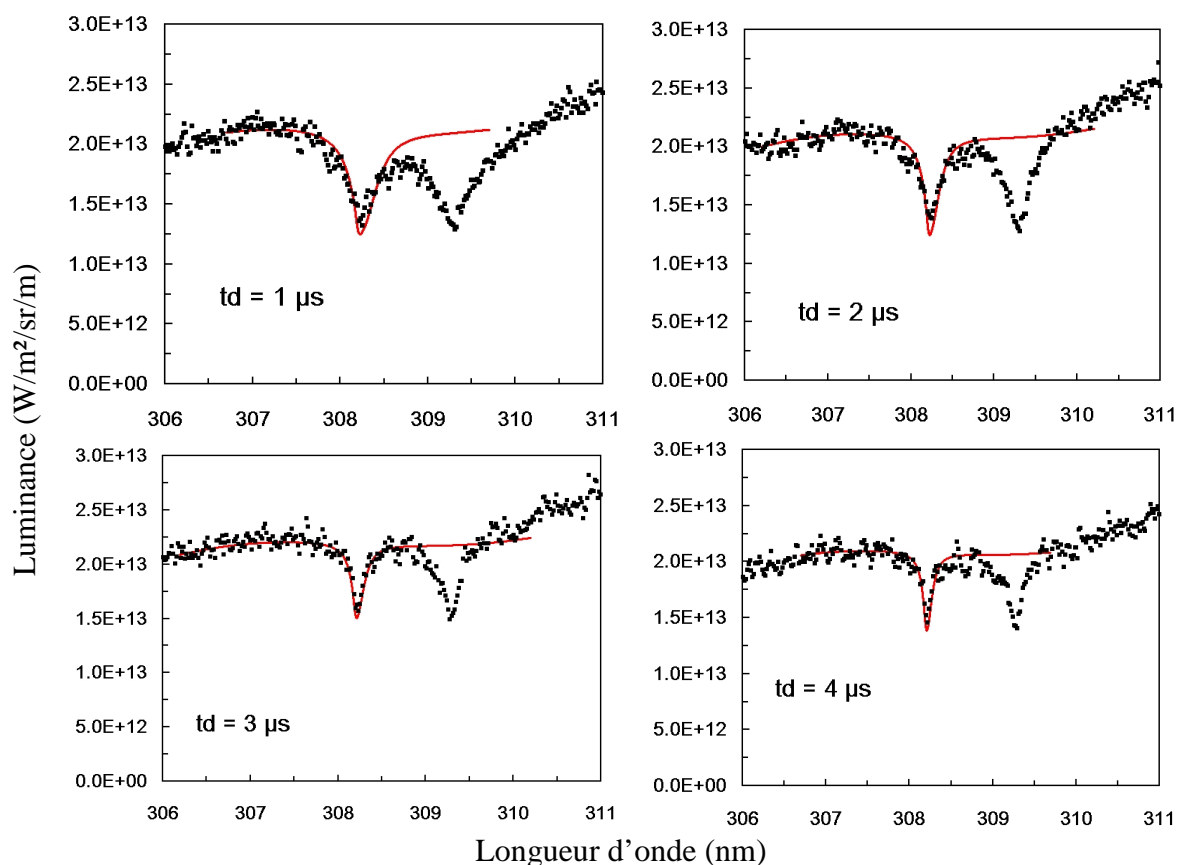


figure 6.10 : Spectres d'absorption de la transition d'Al(I) à 308.21 nm

Nous constatons sur les spectres d'absorption de la transition à 308.21 nm que la largeur ainsi que la profondeur du pic d'absorption diminuent au cours du temps. La diminution de la profondeur du pic est liée à la relaxation des atomes d'aluminium sur leur état fondamental ainsi que la relaxation de la densité électronique.

Le fait que la profondeur du pic d'absorption n'augmente pas au cours du temps signifie que la relaxation du fondamental est dominée par les phénomènes de diffusion, et non par les processus de recombinaison. Ce résultat signifie donc que les temps caractéristiques des processus de recombinaison de Al(II) (à trois corps et radiative) sont plus longs que les temps caractéristiques de diffusion des espèces ablatées. Rappelons à titre d'indication que nous avons abouti à la même conclusion lors des expériences sous basse pression.

Dans les annexes A et B, nous évaluerons les temps caractéristiques de diffusion d'une part, et ceux des processus électroniques d'autre part.

La figure suivante montre dans les mêmes conditions la relaxation du plasma d'aluminium en absorption à 396.15 nm :

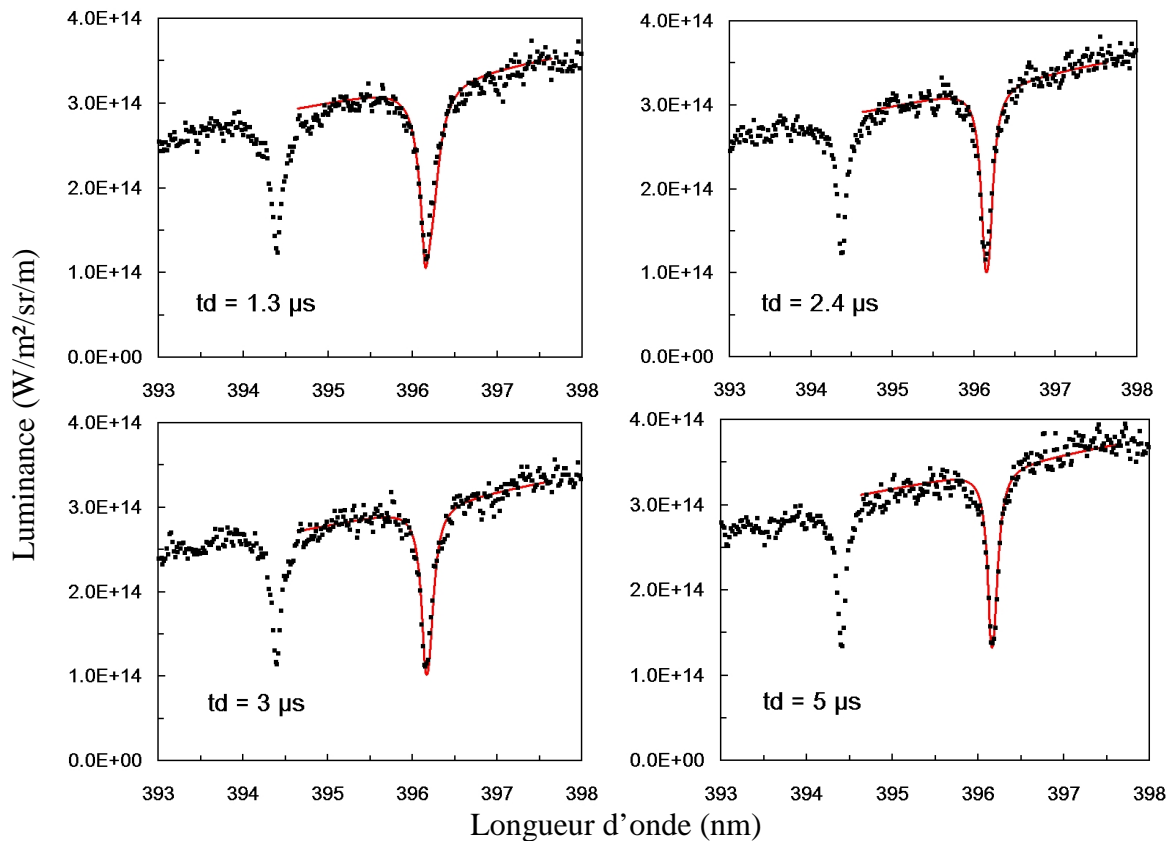


figure 6.11 : Spectres d'absorption de la transition d'Al(I) à 396.15 nm

En ce qui concerne l'évolution temporelle des spectres d'absorption à 396.15 nm, on constate tout d'abord que le creux d'absorption est environ deux fois plus profond que celui de la raie à 308.21 nm. Ceci vient du fait que le poids statistique du niveau inférieur de la transition à 396.15 nm est deux fois plus grand que celui de la transition à 308.21 nm, ainsi, l'état inférieur de la transition à 396.15 nm est deux fois plus peuplé que celui de la transition à 308.21 nm.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, il n'est pas possible de négliger le terme d'émission dans la résolution de l'équation de transfert radiatif pour des temps après la création du plasma (1) inférieurs à 2 μ s, ce qui signifie que lors de deux premières microsecondes, la densité des états excités modifie le profil des raies d'absorption, et plus précisément cela a pour conséquence de diminuer la profondeur du pic d'absorption (comme nous l'avons montré sur les figures 3.16 et 3.17). Ainsi, la relaxation de la densité des états excités entraîne l'augmentation de la profondeur du pic d'absorption ainsi que son élargissement. Mais cet effet est compensé par la relaxation de la densité des fondamentaux due aux effets de diffusion. Les relaxations de ces deux densités se compensent, ce qui implique que le temps caractéristique de diminution du creux d'absorption est lié au temps caractéristique de relaxation de la température d'excitation, qui comme nous l'avons vu au chapitre 5 (voir tableau 5.6) est un ordre de grandeur supérieur à celui des densités des espèces n_e , n_u et n_l .

Nous allons maintenant présenter les résultats de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif.

En ce qui concerne les densités des espèces au centre du plasma obtenues par simulation de la transition à 308.21 nm, nous obtenons les résultats suivants :

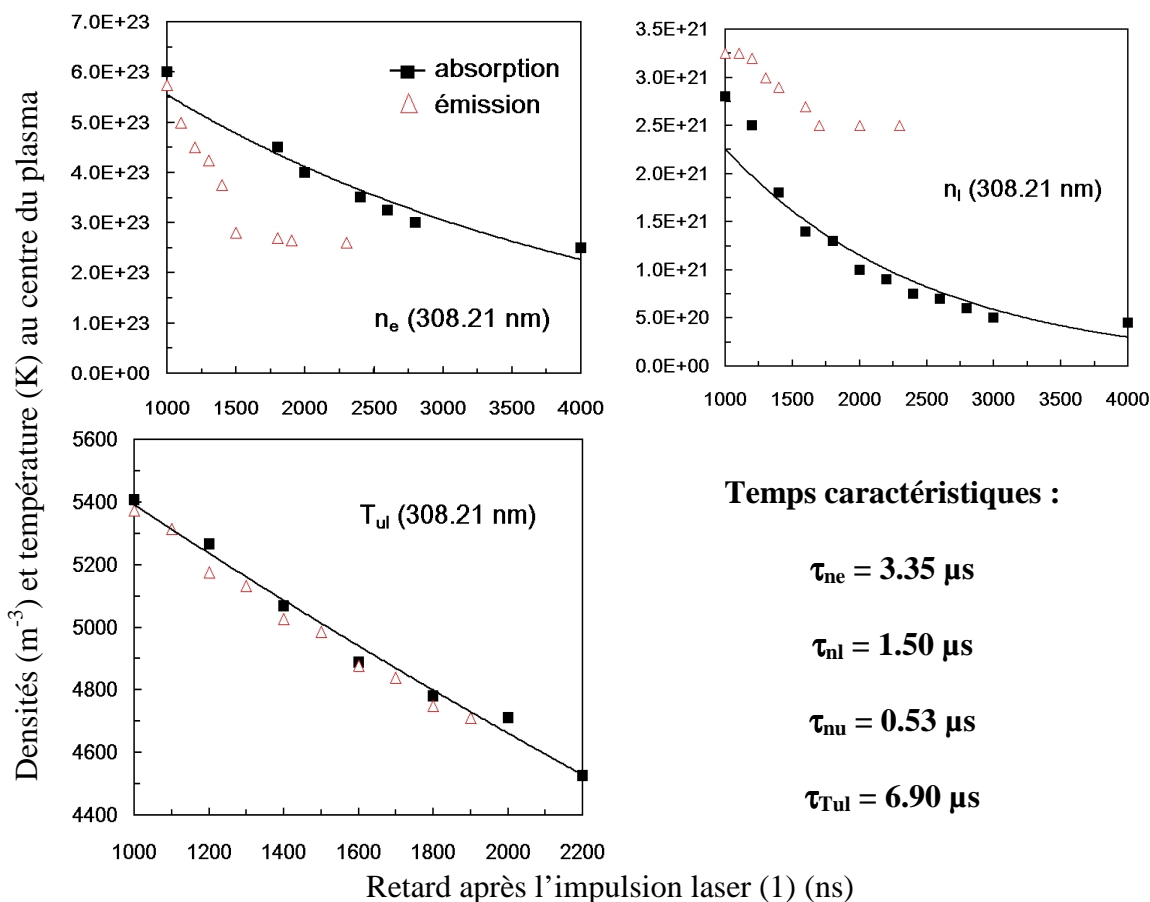


figure 6.12 : Evolutions temporelles des densités des espèces et de la température au centre du plasma obtenues à partir de la simulation de la transition d'Al(I) à 308.21 nm

Tout d'abord, remarquons sur la figure 6.12 que les évolutions temporelles des densités des espèces obtenues par l'étude des raies d'absorption sont régulières et semblent être plus fiables que les évolutions temporelles des densités des espèces obtenues par l'étude des spectres d'émission. Cela s'explique par le fait que la fonction d'appareil a une grande influence sur la forme des spectres en émission, et plus particulièrement c'est elle qui impose la largeur et la profondeur du creux d'absorption des raies auto-absorbées (voir figure 3.12). En effet, environ 5 pixels seulement définissent la diminution de luminance au centre de la raie et donc la densité des fondamentaux.

En revanche, les raies d'absorption sont moins déformées, et plus particulièrement, la détermination de la densité de l'état fondamental est effectuée avec plus de précision, car le creux d'absorption est défini sur un plus grand nombre de pixels (50 environ).

Nous allons à présent étudier et comparer les densités au centre du plasma obtenues en émission et en absorption pour la transition à 396.15 nm :

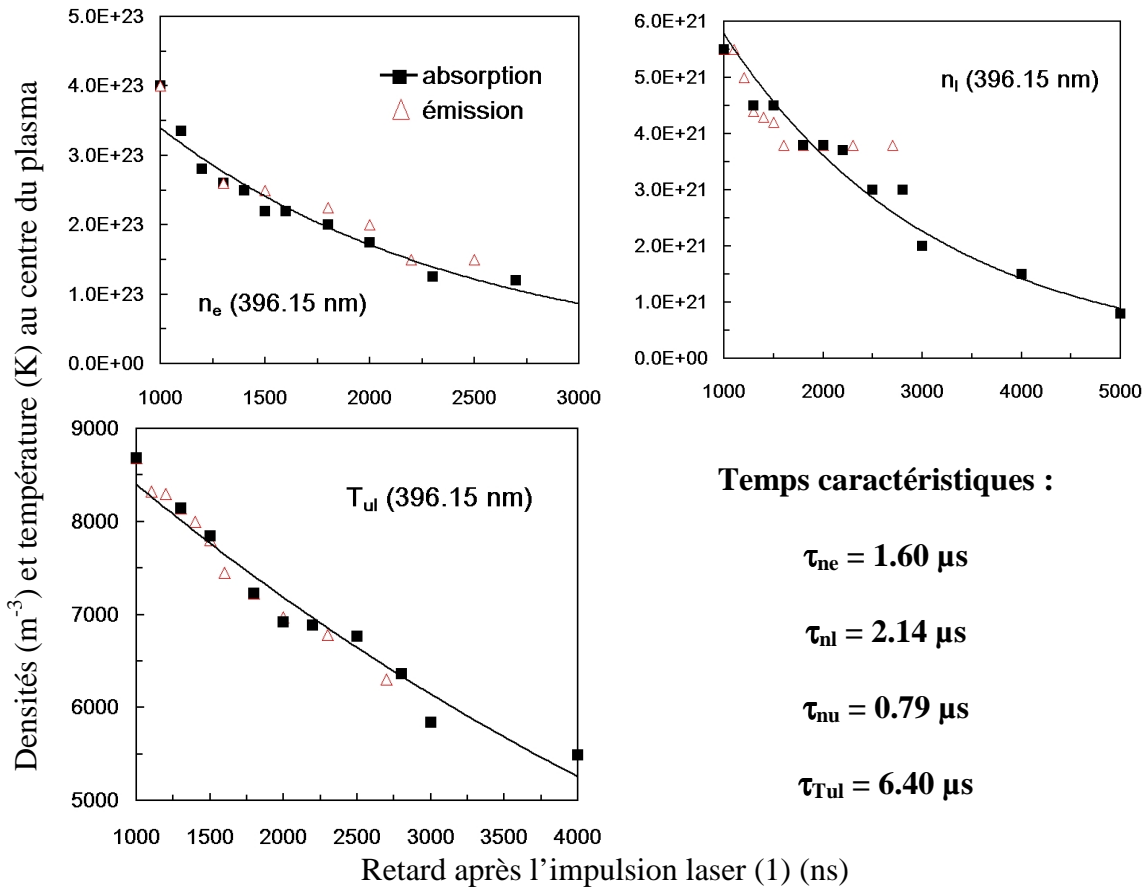


figure 6.13 : Evolutions temporelles des densités des espèces au centre du plasma obtenues à partir de la simulation de la transition d'Al(I) à 396.15 nm

A partir des figures 6.12 et 6.13, nous pouvons déduire des régressions par des lois en exponentielle que les temps caractéristiques de relaxation les plus courts correspondent à la relaxation des espèces excitées. On constate par ailleurs que le temps caractéristique de relaxation de l'état excité de la transition à 308.21 nm situé à 4.02 eV est inférieur à celui de la transition à 396.15 nm situé à 3.14 eV du fondamental, ce qui illustre la cascade de recombinaison du plasma.

Pour les deux transitions étudiées, on constate que le temps caractéristique de relaxation de la densité électronique est proche de celui des états fondamentaux, ceci pouvant être expliqué par l'important réservoir d'électrons provenant de l'ionisation de l'air ambiant.

Par ailleurs, nous constatons que les deux températures d'excitation des deux transitions étudiées sont nettement différentes tout au long de la relaxation : le plasma est en situation de déséquilibre, et plus précisément, l'état situé à 4.02 eV est sous-peuplé par rapport à l'état résonnant.

En ce qui concerne les évolutions temporelles des densités des états inférieurs des deux transitions considérées, on constate que la densité de l'état inférieur de la transition à 308.21 nm est environ deux fois plus faible que celle de la transition à 396.15 nm, quel que soit l'instant considéré après l'impulsion laser. Ce rapport deux est conforme au rapport des poids statistiques des états inférieurs des transitions à 308.21 et 396.15 nm, respectivement égaux à 2 et 4, ainsi qu'au très faible écart d'énergie qui existe entre ces deux états inférieurs (égal à 0.014 eV).

Les temps caractéristiques de relaxation des températures d'excitation sont environ trois à cinq fois supérieurs aux temps caractéristiques de relaxation des densités des états

fondamentaux, ceci est dû à la diminution simultanée des densités des états inférieurs et supérieurs des transitions.

Enfin, de manière à caractériser complètement l'évolution spatio-temporelle des espèces ablatées, nous allons représenter sur la figure suivante l'évolution des largeurs à mi-hauteur des lois gaussiennes représentant la répartition spatiale des densités des états supérieurs et inférieurs pour la transition à 396.15 nm (voir équation 3.15).

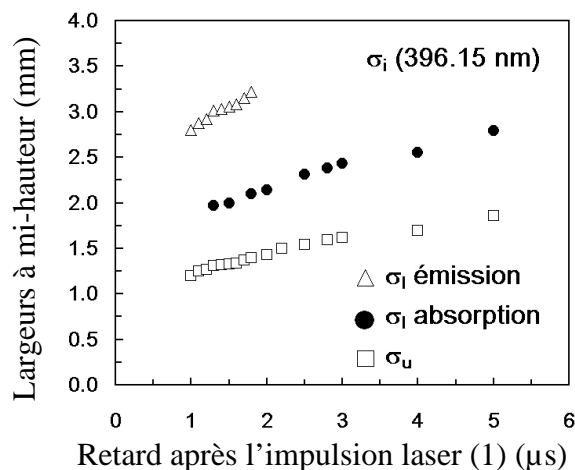


figure 6.14 : Evolutions temporelles des paramètres des répartitions spatiales des densités

Nous pouvons déduire de la figure 6.14 que les répartitions spatiales des densités des états excités et des états fondamentaux évoluent dans le même rapport. Il apparaît aussi que la distribution spatiale de la densité des états fondamentaux de l'aluminium atomique déterminée par les spectres d'émission est supérieure à celle déterminée en simulant les spectres d'absorption. Nous en déduisons que la distribution spatiale de la densité des fondamentaux déduite des spectres auto-absorbés est surestimée. Cet écart entre ces deux valeurs des distributions peut provenir du modèle utilisé pour simuler la décroissance de la température d'excitation aux bords du plasma. D'autres modèles plus élaborés [3] utilisent des distributions de températures différentes, mais conduisent finalement à des valeurs de densité au centre du plasma très proches de celles déduites par notre simulation.

Nous allons à présent comparer les valeurs des densités des espèces représentées sur les figures 6.12 et 6.13 avec celles prévues à l'équilibre. En effet, nous avons vu que les températures d'excitation des deux transitions étudiées diffèrent de 2 000 K environ, quel que soit l'instant considéré.

Aussi, de façon à évaluer l'écart entre les densités mesurées et celles calculées à l'équilibre, nous allons, en plus des valeurs des densités déterminées au paragraphe précédent, déterminer l'évolution temporelle de la densité de l'état excité de Al(II) situé à 11.82 eV.

Lors des expériences menées à la pression atmosphérique, des spectres de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO ont été détectés. Nous serons donc en mesure de déterminer les températures d'excitation vibrationnelle et rotationnelle, ainsi que les temps caractéristiques de relaxation de ces degrés de liberté.

La transition ionique étudiée possède les caractéristiques suivantes :

λ_{ul}	A_{ul}	E_l / g_l	E_u / g_u
281.62 nm	$3.931 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	7.42 / 3	11.82 / 1

Les paramètres d'élargissement Stark de cette transition sont donnés par Colon et al. [4]. Notons que cette transition subit un décalage spectral par effet Stark négligeable. Nous avons sur la figure suivante différents spectres à différents instants après la création du plasma (1).

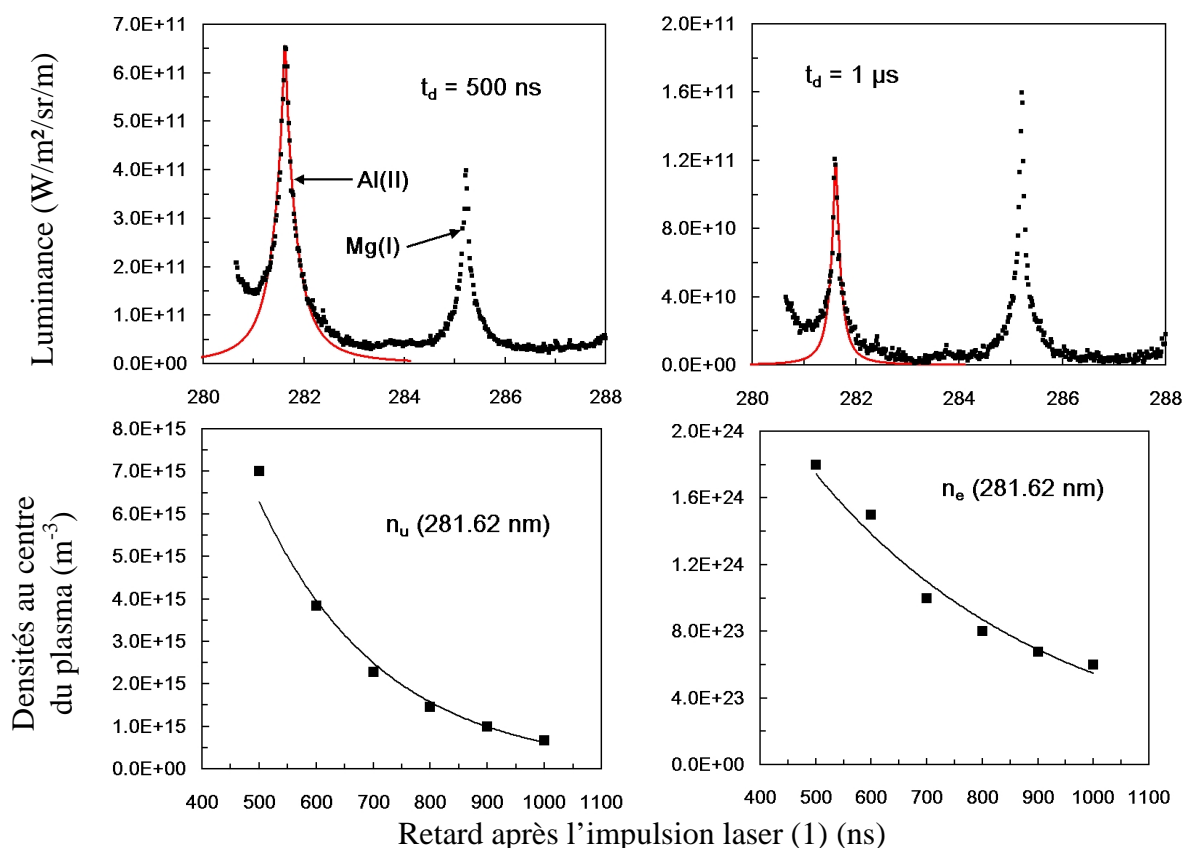


figure 6.15 : Spectres et évolutions temporelles des densités des espèces au centre du plasma obtenues à partir de la transition d'Al(II) à 281.62 nm

Nous constatons que les luminances sont de un voire deux ordres de grandeurs inférieures à celles des transitions d'Al(I) étudiés plus haut. Ce résultat est très différent de ceux obtenus à basse pression, où les densités des états excités de l'état supérieur de la transition d'Al(II) à 13.26 eV étaient supérieures aux densités des états excités de Al(I). Cela vient du fait que les échelles de temps mises en jeu lors de la relaxation du plasma à la pression atmosphérique sont cent fois plus grandes que celles obtenues à basse pression, et, par conséquent, les états excités des espèces ioniques ne sont presque plus peuplés aux instants considérés. Pour cette raison, il n'est pas possible de détecter des spectres de raies ioniques pour des retards supérieurs à une microseconde.

De façon générale, il est très difficile de détecter des espèces multichargées dans les plasmas créés par impulsion laser à pression atmosphérique, car les temps caractéristiques de relaxation des états excités des espèces multichargées sont inférieurs ou égaux au temps de relaxation du continuum émis par Bremsstrahlung et recombinaison radiative.

Les régressions par des lois exponentielles donnent les temps caractéristiques de relaxation suivants : $\tau_{ne} = 0.43 \mu\text{s}$; $\tau_{nu} = 0.22 \mu\text{s}$: nous trouvons, comme dans le cas de l'étude à pression réduite, que le temps de relaxation de l'état excité de l'ion aluminium à 11.82 eV est le plus faible de tous.

De façon à confirmer les températures mises en jeu dans la phase de recombinaison du plasma, nous avons enregistré les spectres de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ du radical AlO et comparé leur structure avec celle des spectres expérimentaux.

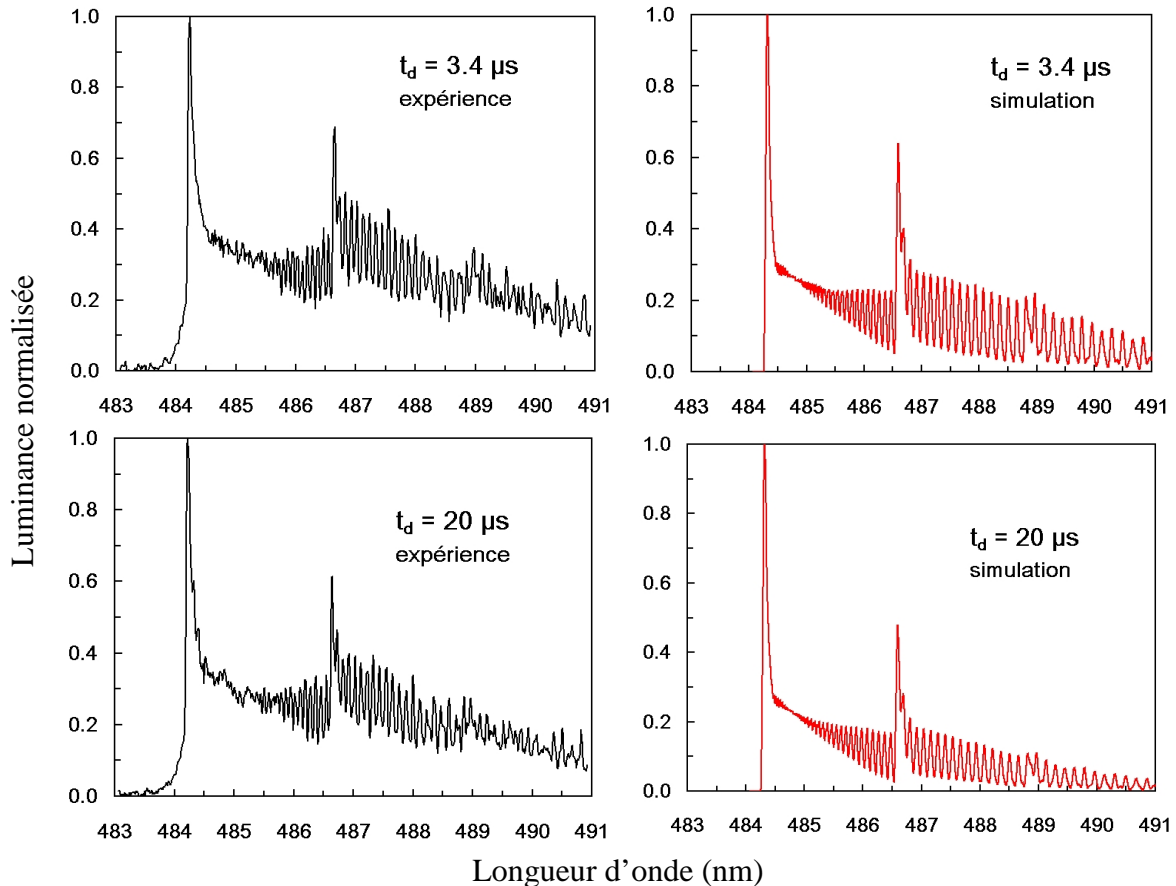


figure 6.16 : Spectres expérimentaux et simulés de la séquence $\Delta v=0$ de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO pour différents retards après la création du plasma (1)

Nous avons déterminé les températures vibrationnelles à partir du rapport des têtes de bande entre les transitions (0,0) et (1,1). L'étude de sensibilité du paragraphe 2.3.c du chapitre 2 montre que ce rapport est peu sensible à la température de vibration. Nous estimons alors que la température de vibration est déterminée à un facteur 1.5 près. En ce qui concerne la température de rotation, l'amplitude des raies y est très sensible, impliquant une détermination plus précise de cette grandeur. Nous constatons que les échelles de temps caractéristiques de relaxation des états excités de cette transition moléculaire sont environ dix fois supérieures à ceux des espèces atomiques. Les températures de vibration et de rotation déterminées par la simulation sont les suivantes :

td = 3.5 μs	$T_v = 3\ 000\ \text{K}$	$T_r = 1\ 500\ \text{K}$
td = 13 μs	$T_v = 2\ 500\ \text{K}$	$T_r = 1\ 200\ \text{K}$
td = 20 μs	$T_v = 2\ 000\ \text{K}$	$T_r = 1\ 000\ \text{K}$

Tout d'abord, on constate qu'il existe un rapport deux entre la température de rotation et celle de vibration, ce qui met en évidence un déséquilibre entre la température cinétique des lourds et celle des électrons. Nous rappelons qu'un tel déséquilibre a une influence sur les densités des espèces calculées à l'équilibre pour des températures inférieures à 5 000 K (voir chapitre 2, figure 2.9 et 2.10).

En ce qui concerne les températures déterminées pour $t_d = 3.5 \mu\text{s}$, on constate qu'elles sont deux fois plus faibles que les températures d'excitation des transitions de Al(I). Cet écart important peut s'expliquer par le fait que la majeure partie du rayonnement de AlO provient de la région d'interaction entre le plasma et l'air ambiant, c'est à dire aux bords du plasma, où la température est plus faible. Ceci peut paraître en désaccord avec les conclusions du chapitre 5 dans lequel nous avons montré qu'aux bords du plasma, la densité des espèces, et donc la température d'excitation ré-augmente du fait de la diffusion des particules dans l'air préalablement ionisé par le passage de l'onde de choc. Mais il faut préciser que la vitesse de propagation de l'onde de choc générée à pression atmosphérique est 200 fois plus faible qu'à basse pression, impliquant un degré d'ionisation de l'air ambiant beaucoup plus faible que dans le cas de l'ablation à basse pression. Ceci explique aussi l'absence de pic de luminance au centre des raies mis en évidence lors des expériences à 100 et 1000 Pa.

De façon à confirmer les températures vibrationnelles et rotationnelles obtenues par la simulation de la séquence $\Delta v = 0$ de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO, nous allons exploiter les spectres de la séquence $\Delta v = +1$.

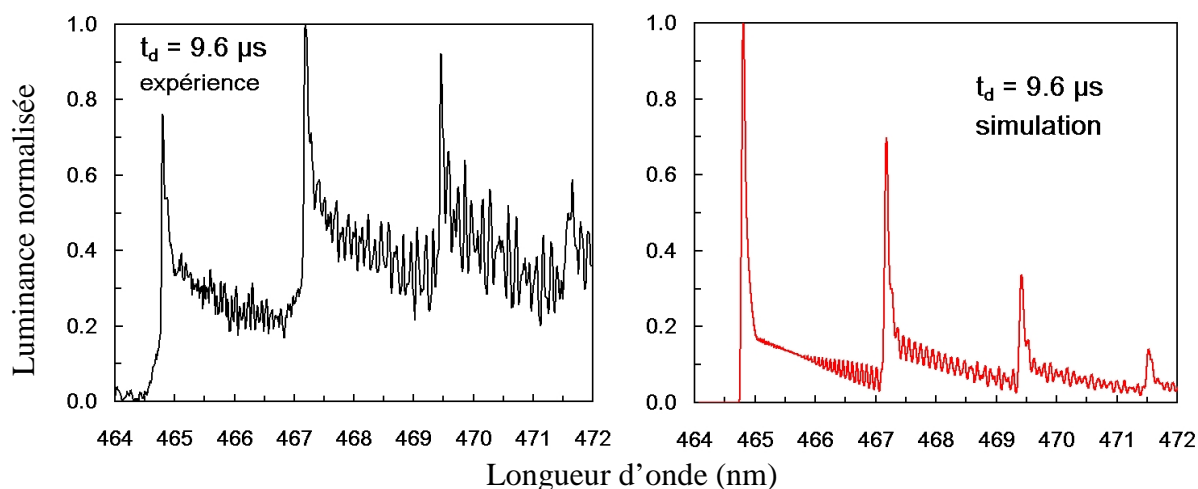


figure 6.17 : Spectres expérimentaux et simulés de la séquence $\Delta v = +1$ de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO

Les températures déduites de la simulation sont les mêmes que celles de la bande $\Delta v = 0$ pour $t_d = 13 \mu\text{s}$.

On constate que les simulations ne représentent pas le spectre expérimental, plus particulièrement, les rapports d'intensité entre les têtes de bande sont différents. Si l'on considère que les données spectroscopiques sont fiables, nous pouvons attribuer ce comportement aux effets d'auto-absorption. En effet, lorsque la densité des états rotationnels de l'état électronique fondamental de la molécule est élevé, les intensités des raies rotationnelles varient les unes par rapport aux autres dans des rapports qui sont directement liés à leur poids statistiques (voir chapitre 2, équation 2.20).

De façon à confirmer cette hypothèse, la prise en compte de ces effets d'auto-absorption a été effectuée pour la séquence $\Delta v = +1$ sur la figure 6.18. Nous avons pris les

températures de 2500 K pour la vibration et de 1 200 K pour la rotation. Nous avons fixé la densité de l'état fondamental de AlO à $3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

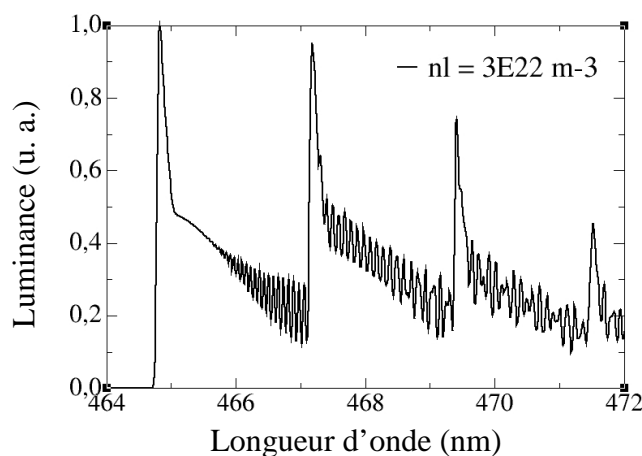


figure 6.18 : Spectres simulés de la séquence $\Delta v = +1$ de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO ; influence des effets d'auto-absorption

On constate que la prise en compte des effets d'absorption implique un soulèvement des têtes des raies rotationnelles. De plus, l'auto-absorption a pour effet de modifier les rapports des intensités des têtes de bande, mais cet effet n'est pas suffisant pour expliquer la forme du spectre expérimental de la séquence $\Delta v = +1$ de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO. En effet, il faut que l'épaisseur optique du milieu soit beaucoup plus grande pour que les résultats de la simulation approchent les spectres expérimentaux.

A titre indicatif, nous avons simulé sur la figure suivante la séquence $\Delta v = +1$ en considérant que le milieu émissif a une épaisseur de 10 cm, et que les températures de vibration et de rotation sont de 10 000 et 5 000 K respectivement ; la densité du fondamental de AlO étant de $3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

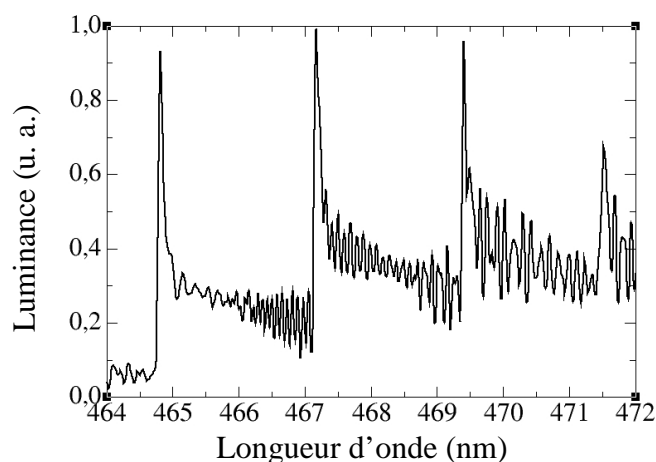
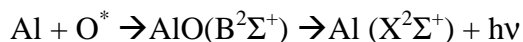


figure 6.19 : Spectres simulés de la séquence $\Delta v = +1$ de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de AlO ; influence de l'auto-absorption, l'épaisseur du plasma est de 10 cm

Les températures considérées pour la simulation précédente ainsi que l'épaisseur du milieu sont beaucoup trop élevés par rapport à celles déterminées par l'étude des spectres de Al(I). Nous pouvons donc conclure à partir de ces deux derniers spectres simulés que les

effets d'auto-absorption ne peuvent expliquer la forme du spectre expérimental de la figure 6.17. Les écarts entre les spectres expérimentaux et théoriques peuvent s'expliquer par le fait que AlO n'est pas produit sur son fondamental puis excité par les collisions électroniques. L'émission de AlO est plus probablement due à un processus de chimiluminescence du type :



Les états excités de la molécule n'ont aucune raison d'être distribués selon une loi de Boltzmann (ce que le code suppose). Ainsi, les spectres de AlO montrent que les états d'énergie de cette molécule sont hors équilibre, tout comme les états ioniques et atomiques.

6.1.c Comparaison des valeurs des densités déterminées expérimentalement avec celles calculées à l'équilibre

Nous allons à présent comparer les densités des espèces obtenues avec celles calculées lorsque l'on considère le plasma à l'équilibre. La méthode employée est identique à celle utilisée au chapitre 5. A partir de la température d'excitation de la transition d'Al(I) à 396.15 nm (voir figure 6.13) et de la densité électronique, nous déterminons la pression totale du mélange (voir équation 5.1). Ainsi, nous avons tracé sur la figure 6.20 l'évolution temporelle de la pression totale du mélange en fonction du retard après la création du plasma (1).

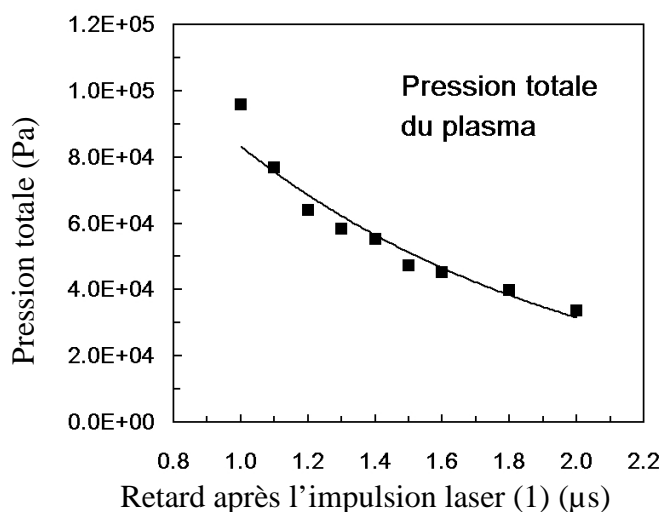


figure 6.20 : Pression totale au centre du plasma en fonction du retard après la création du plasma (1)

Le temps caractéristique de relaxation de la pression du plasma, déduit de la régression par une loi en exponentielle, est égal à $\tau_{pt} = 1.0 \mu\text{s}$, c'est à dire très proche des temps de relaxation des états fondamentaux.

Pour différents retards après le déclenchement de l'impulsion (1), nous avons comparé sur la figure 6.21 les valeurs des densités des états excités des transitions à 396.15 et 308.21 nm mesurées avec celles prévues lorsque l'équilibre est réalisé.

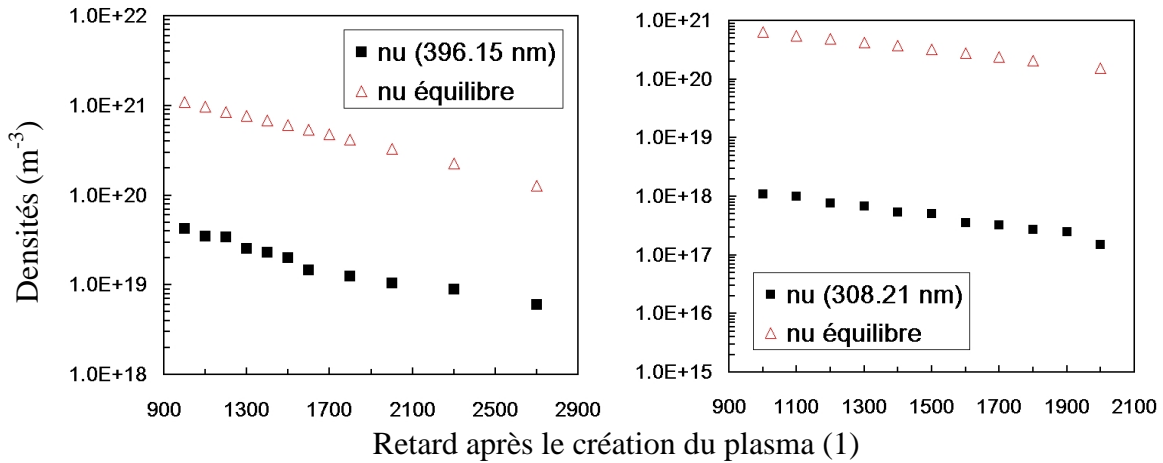


figure 6.21 : Evolutions temporelles des densités des états excités au centre du plasma, comparaison avec les densités calculées à l'équilibre

Pour déterminer les concentrations à l'équilibre nous avons utilisé les calculs développés au chapitre 2 dans le cas d'un mélange aluminium – air. Rappelons que le déséquilibre thermique entre la température cinétique des lourds T_l (couplée à la température de rotation des molécules) et celles des électrons T_e (couplée à la température de vibration des molécules) induit une modification des concentrations des espèces atomiques et notamment l'aluminium du fait de la présence de AlO (voir figures 2.9 et 2.10 du chapitre 2).

Ainsi, nous avons effectué les calculs à l'équilibre en considérant $r = T_l / T_e = 0.5$, conformément au rapport des températures de vibration et de rotation déterminé expérimentalement par la simulation du rayonnement de AlO.

Nous constatons sur la figure 6.21 que les valeurs des densités calculées à l'équilibre sont de plus d'un ordre de grandeur supérieures à celles de l'état excité de la transition à 396.15 nm. En ce qui concerne la densité de l'état supérieur de la transition à 308.21 nm, on constate que l'écart par rapport à l'équilibre est encore plus important (de trois ordres de grandeur).

En conclusion, nous pouvons affirmer que le plasma, pendant sa phase de recombinaison, est en fort déséquilibre. Très souvent, dans la littérature (voir la référence [5] par exemple), l'hypothèse d'équilibre est faite. Il est admis que du fait des densités électroniques très élevées, la fréquence de collision électronique est grande, ce qui a pour conséquence de thermaliser le milieu sur des échelles de temps faibles devant les temps caractéristiques de relaxation des espèces. La densité électronique au delà de laquelle le plasma peut être considéré comme étant à l'équilibre est donné par la relation [5] :

$$n_{ec} \geq 1.6 \times 10^{18} T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad \text{eq. 6.4}$$

où T est la température du plasma (K), ΔE est la différence d'énergie maximale entre les niveaux considéré (eV). Ainsi, pour une température du plasma de 10 000 K, et une différence d'énergie de 4.02 eV, la densité électronique critique est : $n_{ec} = 1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, c'est à dire inférieure de plus d'un ordre de grandeur aux valeurs des densités que nous avons pu mesurer. Nous constatons donc que ce critère ne peut s'appliquer dans le cas d'un plasma dense en phase de recombinaison.

Dans ce paragraphe, nous avons déterminé l'évolution spatio-temporelle des espèces ablatées par spectroscopie de photo-absorption à deux impulsions laser. Nous avons comparé ces évolutions avec celles obtenues par l'étude des raies auto-absorbées. Nous avons montré que les spectres des raies auto-absorbées pouvaient être simulés de manière satisfaisante en faisant l'hypothèse que les répartitions spatiales des densités des espèces sont gaussiennes, de la même façon que Sakka et al. [6]. En revanche, les évolutions temporelles des densités des espèces déterminées par ces mêmes auteurs [7] sont soumises à des incertitudes élevées.

Nous pouvons affirmer que les spectres en absorption permettent une détermination plus précise et plus fiable des densités des espèces que l'étude des spectres en émission pour les raisons suivantes :

- les raies d'émission ne sont pas systématiquement auto-absorbées. Nous verrons au paragraphe suivant que les phénomènes d'auto-absorption n'ont lieu que si certaines conditions expérimentales sont vérifiées,
- l'absorption permet de déterminer la densité de l'état fondamental des atomes d'aluminium qui est l'état atomique le plus peuplé et donc le plus important dans la cinétique chimique du plasma,
- la détermination de la densité du fondamental ne nécessite pas de procédure de calibration en intensité,
- les profils des raies d'absorption sont moins sensibles à la fonction d'appareil, la détermination de la densité de l'état fondamental est donc plus précise.

Toutes ces considérations nous amènent à penser que cette technique spectroscopique est parfaitement adaptée à la détermination quantitative d'éléments chimiques, sans calibration préalable.

Par cette technique, il est possible de déterminer la concentration relative d'une espèce par rapport à une autre dans la phase plasma en déterminant par absorption l'évolution temporelle de la densité des fondamentaux de ces deux espèces. Néanmoins, certaines précautions doivent être prises car les taux de réaction des processus électroniques sont différents d'un élément chimique à un autre (voir par exemple l'équation 1.28). Une application à la détermination quantitative de la concentration de magnésium dans la phase solide sera faite dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

Dans le but de développer et d'appliquer cette méthode de diagnostic, nous allons étudier l'influence des paramètres expérimentaux suivants : la focalisation puis la distance entre l'axe d'imagerie et la surface sur les spectres obtenus.

6.2 Influence de la focalisation sur les spectres en émission

Nous avons cité au chapitre 4 les travaux qui traitent de l'influence de la focalisation sur le phénomène d'ablation. Plus particulièrement, nous avons vu que le fait de déplacer le plan focal de quelques millimètres à l'intérieur de la cible permet d'augmenter le couplage entre le rayonnement laser et la cible, ce qui a pour conséquence l'ablation d'une plus grande quantité de matière. Cet effet se traduit sur les spectres expérimentaux par une augmentation de l'intensité des raies (chapitre 4, ref. [11]). Aussi, les travaux de Harilal et al. (chapitre 4, ref. [12]) montrent que la dimension du spot laser (comprise entre 60 et 280 μm) en interaction avec la surface influence la géométrie du plasma créé ainsi que sa dynamique.

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que la focalisation a une grande influence sur la forme des spectres obtenus (et donc sur les densités des espèces déterminées) pour des

distances entre le plan de focalisation et la surface de la lentille comprises entre $d = 30$ et 26 cm, le plan focal de la lentille se situant à l'intérieur de l'échantillon. Nous allons donc étudier les évolutions des répartitions spatiales des densités des espèces en fonction de d , à partir de la simulation des spectres expérimentaux de la transition à 396.15 nm de Al(I). Plus précisément, nous montrerons que les phénomènes d'auto-absorption sont directement liés aux conditions de focalisation.

Nous avons réalisé une expérience d'ablation laser avec une distance d'observation égale à $z = 0.8$ mm. Nous avons vu au paragraphe précédent que pour $z = 0.9$ mm, les spectres en émission de la transition résonnante d'Al(I) à 396.15 nm sont auto-absorbés. Le plasma étant plus dense lorsque la distance d'observation diminue, nous observons naturellement que les transitions résonnantes sont auto-absorbées pour cette distance.

La figure suivante présente plusieurs spectres de la transition d'Al(I) à 396.15 nm, pour différentes valeurs de la distance entre la lentille (de focale 30 cm) et la surface de la cible.

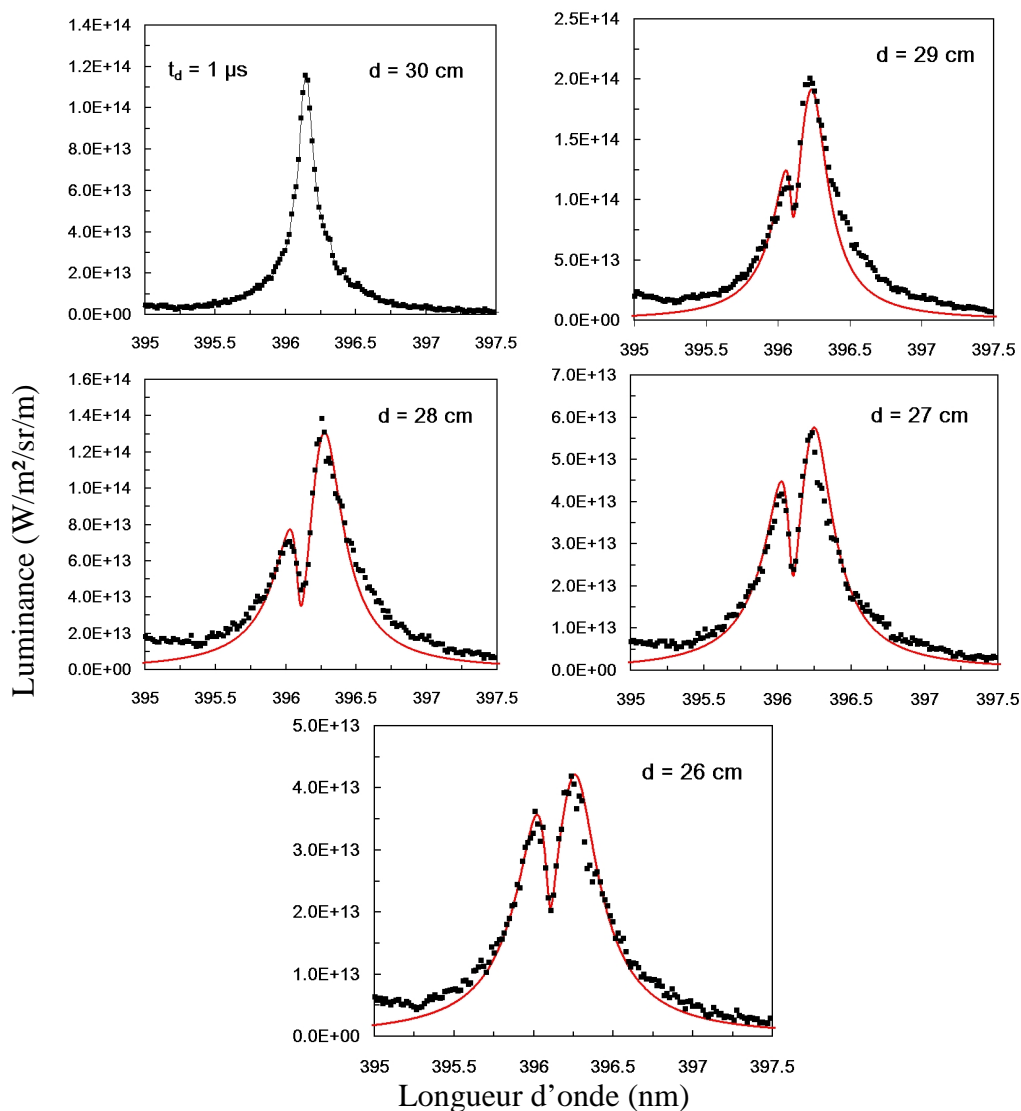


figure 6.22 : Influence de la distance entre la lentille et la cible sur le profil de la raie d'Al(I) à 396.15 nm. Les spectres sont enregistrés $1 \mu\text{s}$ après la création du plasma (1) à $z = 0.8$ mm

Nous observons sur la figure 6.22 que lorsque la distance d diminue de 30 cm à 29 cm, la luminance de la raie augmente. Puis, cette luminance diminue pour des distances $d < 29$ cm dû à la diminution de la densité de flux d'énergie apportée par le laser.

Nous constatons que le fait de défocaliser le faisceau laser sur la cible a pour conséquence de faire apparaître les effets d'auto-absorption, de manière d'autant plus significative que le diamètre de spot laser en interaction avec la cible est élevé. Nous avons mesuré un diamètre de faisceau $\phi = 500 \mu\text{m}$ lorsque $d = 30$ cm, et $\phi = 1.0$ mm lorsque $d = 26$ cm. Nous avons représenté les différents paramètres de la simulation (densités d'espèces, température d'excitation) pour les différentes valeurs de la distance lentille – cible. A notre connaissance, aucune étude ne porte sur l'influence de la focalisation pour des distances lentille – cible aussi grandes.

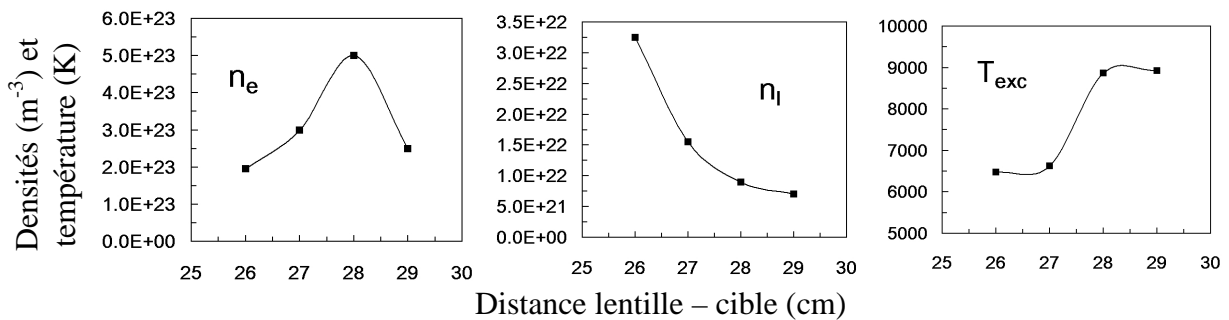


figure 6.23 : Evolution des densités des espèces et de la température d'excitation au centre du plasma en fonction de la distance lentille – cible ($z = 0.8$ mm)

La figure 6.23 confirme le fait que lorsque la distance entre la lentille et la cible diminue, la surface d'interaction entre l'impulsion laser et la cible augmente, ainsi que la surface ablatée, ce qui a pour conséquence de créer un plasma plus dense, et d'épaisseur optique plus élevée. En revanche, puisque l'énergie de l'impulsion laser est répartie sur une région plus grande, la densité de flux d'énergie disponible pour ioniser la vapeur diminue, ce qui se traduit par une chute de la température d'excitation pour des distances inférieures à 28 cm.

Il peut donc s'avérer très intéressant de défocaliser le faisceau laser sur la cible afin d'obtenir des raies auto-absorbées, de façon à pouvoir déterminer la densité de l'état fondamental de l'espèce émettrice.

Nous avons vu au chapitre 5 que pour des distances z entre l'axe d'imagerie et la surface de la cible supérieures à 1 mm, les phénomènes de diffusion des espèces impliquent une diminution de la densité du plasma et les transitions résonnantes d'Al(I) ne sont plus auto-absorbées. Nous observons le même phénomène à pression atmosphérique, néanmoins, lorsque l'on défocalise suffisamment le faisceau sur la cible, il est possible d'observer les phénomènes d'auto-absorption même pour des distances d'observation supérieures à 1 mm.

Cet effet est illustré sur la figure suivante, la distance entre la cible et l'axe d'imagerie est égale à $z = 1.2$ mm.

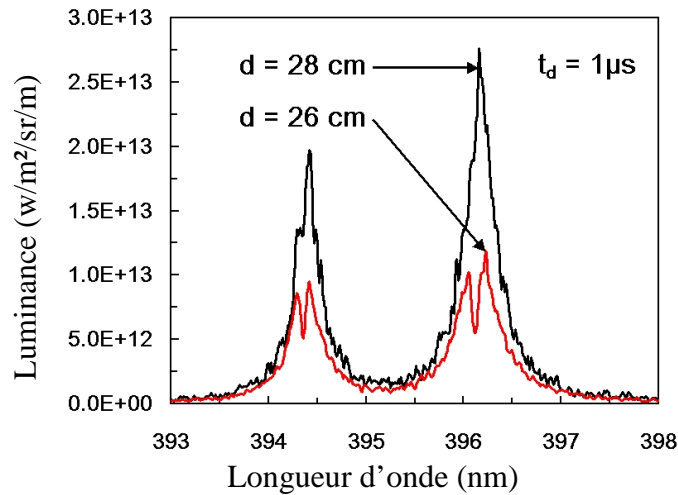


figure 6.24 : Influence de la focalisation sur les profils des raies d'Al(I) à 396.15 nm ($z = 1.2$ mm)

Nous constatons que le profil est auto-absorbé pour $d = 26$ cm. Cela signifie qu'il est possible d'accéder à la répartition spatiale du fondamental même pour des distances entre l'axe d'imagerie et la cible supérieures à 1 mm. Néanmoins, nous avons montré que le creux d'auto-absorption de la raie n'est pas suffisant pour pouvoir effectuer une détermination précise de la répartition spatiale de la densité des fondamentaux mais permet seulement d'obtenir une valeur approchée.

Nous allons dans le paragraphe suivant étudier par absorption la relaxation de la densité de l'état fondamental de Al(I) pour différentes distances entre l'axe d'imagerie et la cible.

6.3 Analyse par absorption de la relaxation du plasma pour différentes distances entre l'axe d'imagerie et la surface de la cible

Nous allons dans ce paragraphe déterminer la densité de l'état fondamental pour des distances entre l'axe d'imagerie et la surface allant de $z = 0.6$ à $z = 1.25$ mm. Ceci nous permettra de déterminer la distance optimale permettant les meilleures conditions de diagnostic, dans le but de développer un dispositif utilisable dans des conditions industrielles.

Comme nous avons eu l'occasion de le mentionner au paragraphe précédent, l'épaisseur optique du plasma et les effets d'auto-absorption qui en sont la conséquence sur les profils des raies spectrales sont d'autant plus efficaces que la distance d'observation est proche de la surface.

Ainsi, la densité de l'état fondamental de Al(I) sera d'autant plus grande que z sera faible, et sa détermination sera donc d'autant plus précise. Afin de ne pas surcharger le contenu de ce paragraphe, nous allons simuler les profils des raies d'absorption dans des conditions où la contribution du terme d'émission est négligeable devant la luminance du continuum émis par le plasma (2). Nous ne serons pas en mesure de fournir des valeurs des densités des états excités, mais leur concentration étant très minoritaire, cela n'a pas d'impact sur nos applications de diagnostic.

6.3.a Etude de la luminance du continuum émis par le plasma (2)

Nous allons préalablement déterminer la position de la cible pour laquelle la luminance émise par le plasma (2) est maximale, dans le but de déterminer les conditions expérimentales pour lesquelles l'émission propre du plasma étudié est négligeable devant l'intensité du continuum.

Ainsi, la figure suivante représente l'évolution de la luminance du continuum à 396.15 nm en fonction de la distance d'observation z . On constate que le continuum le plus intense se situe pour une distance z comprise entre 0.7 et 0.8 mm, puis celui-ci diminue rapidement lorsque z augmente. Ce résultat indique qu'il est préférable de réaliser l'expérience de photo-absorption à deux lasers en utilisant deux cibles distinctes pour la création des deux plasmas, la cible créant le plasma (2) étant fixée à $z = 0.7$ mm par exemple.

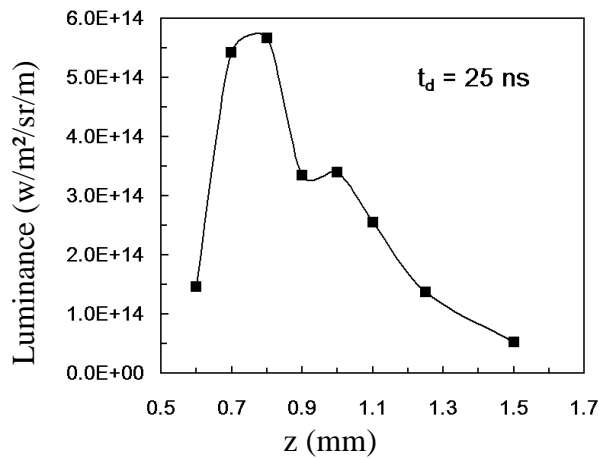


figure 6.25 : Evolution de la luminance du continuum à 396.15 nm en fonction de la distance d'observation par rapport à la cible

La figure 6.26 représente, pour différentes distances d'observation par rapport à la surface, le retard par rapport à la création du plasma (1) à partir duquel l'émission propre du plasma (1) à 396.15 nm est dix fois inférieure à celle du continuum émis par le plasma (2). Cet instant est noté t_s sur la figure suivante :

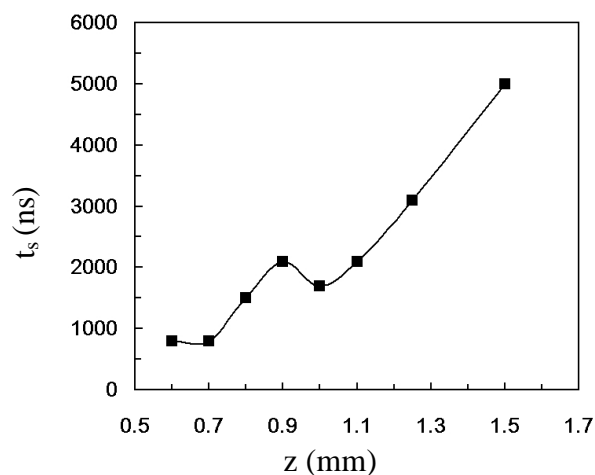


figure 6.26 : Evolution du retard après la création du plasma (1) à partir duquel sa luminance à 396.15 nm est négligeable devant celle émise par le continuum du plasma (2)

Les figures 6.25 et 6.26 montrent que la distance $z = 0.7$ mm semble être le meilleur compromis : le continuum émis par le plasma (2) est intense, et le retard t_s après lequel l'émission du plasma (1) est négligeable devant le continuum du plasma (2) est faible. Il est en effet très intéressant de réaliser cette expérience avec la distance d'observation la plus faible possible et pour les retards par rapport à l'impulsion du laser (1) les plus faibles, car c'est dans ces conditions expérimentales que le plasma sondé est le plus optiquement épais, ce qui permet donc de déterminer des espèces en concentration minoritaires par absorption.

La figure suivante illustre ce propos. Nous avons enregistré le spectre en émission et en absorption de la transition d'Al(I) à $z = 0.6$ mm de la surface et pour $t_d = 500$ et 600 ns après la création du plasma (1). Dans ces conditions expérimentales, il est nécessaire de prendre en compte l'émission propre du plasma (1).

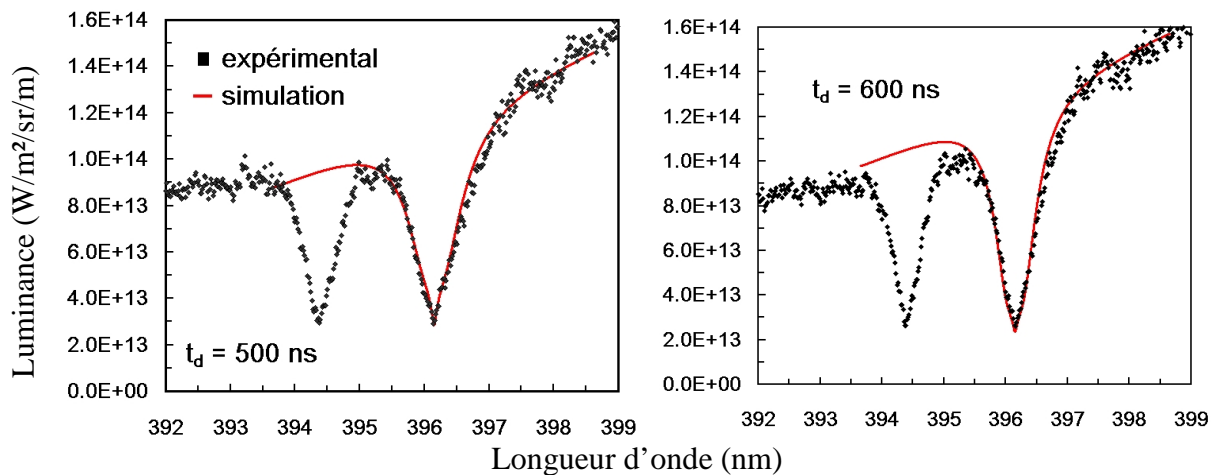


figure 6.27 : Spectres d'absorption de la raie d'Al(I) à 396.15 nm à $z = 0.6$ mm au dessus de la surface. Le terme d'émission est pris en compte

On constate le très profond creux d'absorption ainsi que la très forte asymétrie des profils, dues à la densité élevée des états fondamentaux et aux forts gradients de densité électronique aux bords du plasma (voir figure 3.15) lorsque la distance à la surface est faible et lorsque l'instant d'observation est proche du début de la création du plasma (1). Les densités et les températures déterminées dans ces conditions sont les suivantes :

	fondamental (m^{-3})	électrons (m^{-3})	température d'excitation (K)
$t_d = 500$ ns	2.25×10^{22}	1.5×10^{24}	6630
$t_d = 600$ ns	2.20×10^{22}	0.8×10^{24}	6150

Les températures d'excitation déduites de la simulation des spectres en émission sont identiques, et le rapport $r_1 = \sigma_1 / \sigma_u$ est fixé à 1.5, conformément aux valeurs déterminées lors de l'étude des spectres d'émission (voir figure 6.14). Les valeurs des densités obtenues sont environ deux fois plus grandes que celles obtenues pour $z = 0.9$ mm de la surface.

La figure 6.27 illustre le fait que l'analyse du plasma pour des distances d'observation très proches de la surface conduit à des valeurs importantes de la densité du fondamental. De plus, les déformations étant très importantes, la raie est définie par un grand nombre de pixels, et la détermination du fondamental est d'autant plus précise.

6.3.b Evolution spatio-temporelle de la relaxation du plasma (1)

Nous allons déterminer l'évolution spatio-temporelle de la densité de l'état fondamental de Al(I), ainsi que celle de la densité électronique. Nous effectuerons les mesures pour les distances d'observation suivantes : $z = 0.6$; 0.8 et 1.0 mm. Les retards après la création du plasma (1) considérés seront supérieurs aux retards t_s donnés sur la figure 6.26 pour une distance z donnée. Ainsi, le terme d'émission de l'équation de transfert radiatif (équation 3.13) est négligeable et la température d'excitation ne pourra pas être déterminée. Les spectres seront simulés à partir de l'intégration numérique de l'équation de transfert radiatif, en utilisant les mêmes hypothèses que celles du paragraphe 6.1.b. Le rapport $r_1 = \sigma_1 / \sigma_u$ sera fixé à 1.5, en accord avec les valeurs déduites de la figure 6.14. En effet, il n'est pas possible de déterminer cette valeur uniquement à partir des spectres d'absorption.

Pour les simulations des spectres représentés sur la figure 6.28, nous avons fixé le paramètre de décalage par effet Stark (noté d au chapitre 3) égal à zéro. Nous avons vu sur la figure 3.20 du chapitre 3, que même si ce paramètre est responsable de l'asymétrie de la raie, il ne modifie pas la largeur de celle-ci et a donc peu d'influence quant à la détermination de la densité électronique. L'avantage des profils en absorption est que l'on peut s'affranchir des incertitudes liées à la détermination (expérimentale ou théorique) de d .

La figure 6.28 représente les spectres d'absorption de la transition d'Al(I) à 396.15 nm pour différentes distances d'observation (z) par rapport à la cible et pour différents retards t_d par rapport à la création du plasma (1).

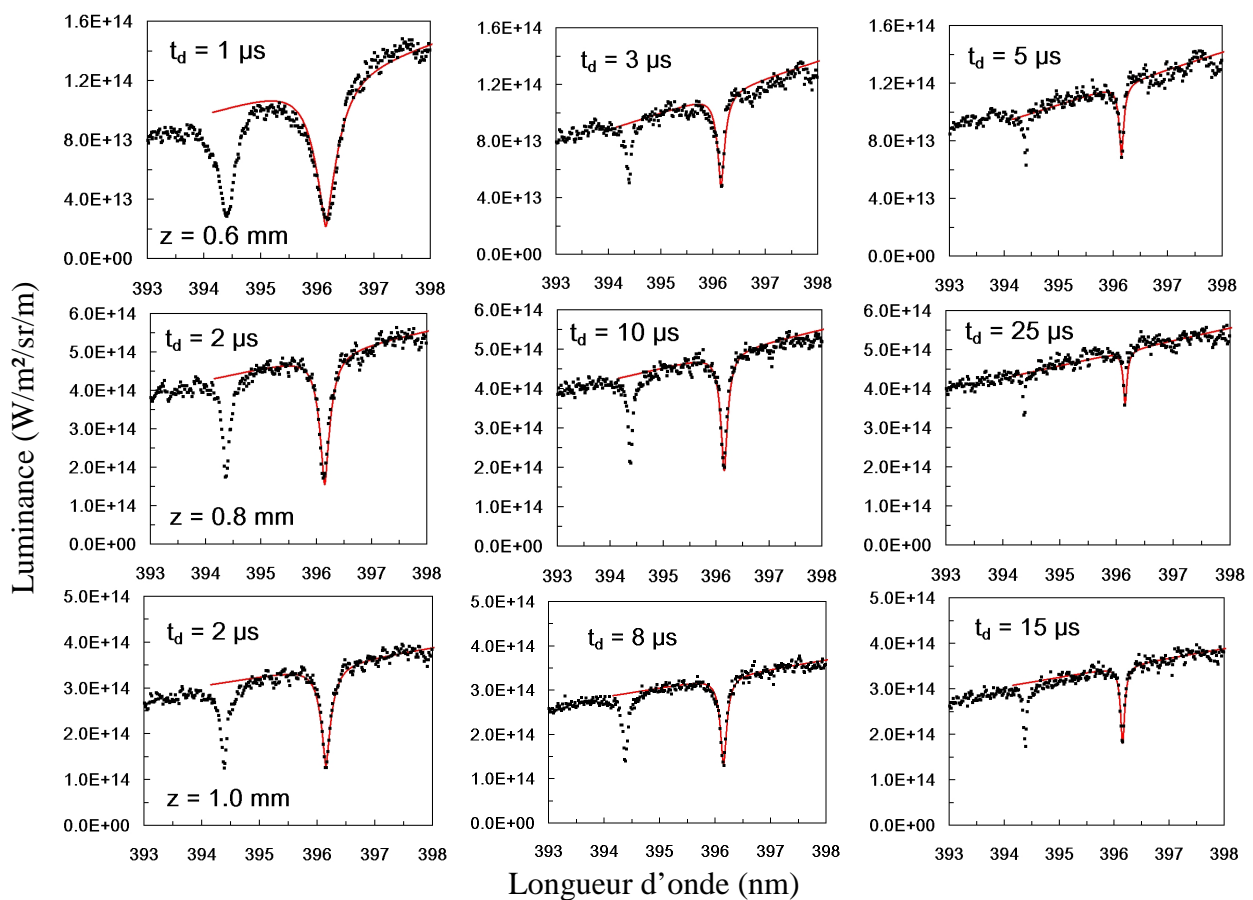


figure 6.28 : Spectres d'absorption de la transition d'Al(I) à 396.15 nm pour différents retards t_d après l'impulsion laser (1) et pour différentes distances d'observation z

Les spectres en absorption permettent ainsi d'effectuer les mesures de densité de l'état fondamental de l'aluminium sur des temps très longs. Nous pouvons constater que les temps caractéristiques de diminution de la densité de l'état fondamental sont du même ordre de grandeur que les temps caractéristiques de relaxation des espèces moléculaires et plus particulièrement de AlO. Un avantage supplémentaire lié aux mesures en absorption par rapport à l'étude des raies auto-absorbées réside dans le fait qu'il est possible de mesurer la densité de l'état fondamental de l'aluminium pour des retards après la création du plasma (1) supérieurs à 3 μs . En effet, nous avons vu au paragraphe 6.1.b (figure 6.13) que pour de tels retards, les déformations des raies d'émission auto-absorbées ne sont plus assez importantes pour permettre une détermination précise des densités des espèces, en particulier, le creux de la raie auto-absorbée n'est défini que sur un petit nombre de pixels.

Il est très important de noter que, comme au paragraphe 6.1.b, la profondeur du pic d'absorption diminue de façon monotone au cours du temps, illustrant le fait que la diffusion pilote la relaxation des espèces atomiques.

Nous avons représenté sur la figure 6.29 l'évolution au cours du temps de la densité électronique, ainsi que celle de l'état fondamental de l'aluminium au centre du plasma.

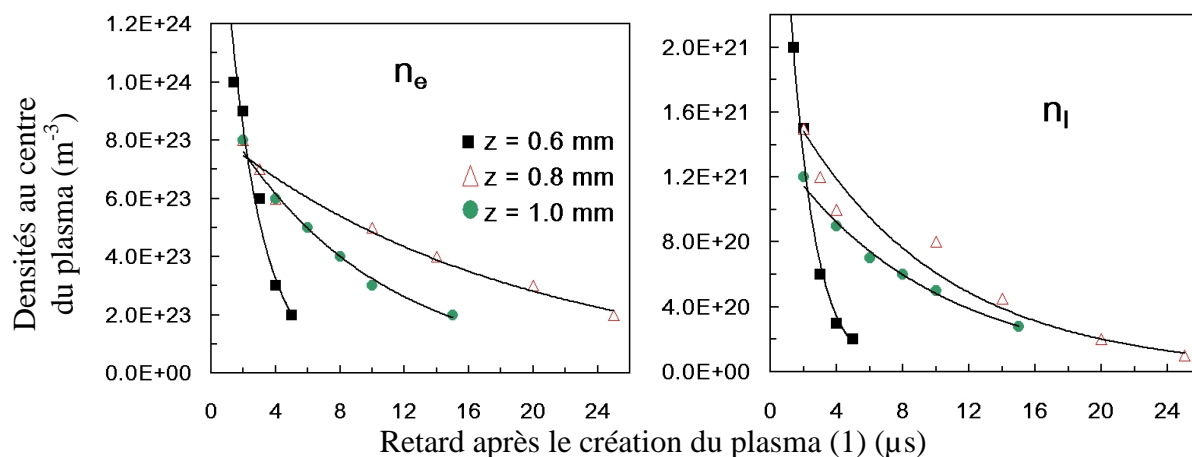


figure 6.29 : Evolutions temporelles de la densité électronique et du fondamental d'Al(I) au centre du plasma

On constate que la densité électronique diminue d'un ordre de grandeur sur les échelles de temps où sont effectuées les mesures. Nous pourrions être en mesure de croire que cette diminution est suffisamment importante et rapide pour permettre d'observer une ré-augmentation de la densité des fondamentaux. Or nous avons vu sur les spectres expérimentaux que cette ré-augmentation n'a pas lieu, ce qui signifie que les temps caractéristiques de diffusion sont inférieurs aux temps caractéristiques de recombinaison radiative et à trois corps sur le fondamental de Al(I).

Les régressions de ces évolutions temporelles par des lois exponentielles donnent les temps caractéristiques de relaxation au centre du plasma suivants :

	τ_{ne} (μs)	τ_{nI} (μs)
$z = 0.6 \text{ mm}$	1.94	1.48
$z = 0.8 \text{ mm}$	18.35	9.01
$z = 1.0 \text{ mm}$	9.36	9.23

On constate que pour une distance d'observation z fixée, les temps caractéristiques de relaxation des densités n_e et n_l sont très proches : les temps caractéristiques de diffusion sont donc inférieurs aux temps caractéristiques des processus de recombinaison (voir annexes A et B).

Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous allons démontrer la faisabilité de la détermination de la concentration relative d'une espèce minoritaire dans le plasma sans calibration en intensité et sans hypothèses sur l'équilibre.

6.4 Détermination de la concentration relative aluminium – magnésium dans un plasma créé par impulsion laser

Dans le but de déterminer la concentration relative d'une espèce minoritaire, nous avons effectué l'expérience de photo-absorption à deux impulsions laser en considérant la transition résonnante de magnésium atomique à 285.21 nm. Les caractéristiques de cette transition sont données dans le tableau ci-dessous :

λ_{ul}	A_{ul}	E_u / g_u	E_l / g_l
285.21 nm	$5.086 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	4.35 / 3	0.0 / 1

La distance d'observation a été fixée à $z = 0.8$ mm, car il s'agit, comme nous l'avons vu plus haut, de la distance optimale pour laquelle le plasma (1) est suffisamment dense et pour laquelle la luminance du continuum est très grande devant celle de la raie observée, ce qui permet de négliger le terme d'émission dans la résolution de l'équation de transfert radiatif. En effet, les spectres en émission montrent que, pour des retards supérieurs à $t_d = 500$ ns, la luminance de la raie de Mg(I) est négligeable devant la luminance du continuum émis par le plasma (2).

Sur la figure suivante, nous avons représenté les spectres en absorption de la transition de Mg(I) à 285.21 nm pour différents retards. Les hypothèses utilisées pour la simulation sont les mêmes qu'au paragraphe précédent, le rapport $r_1 = \sigma_l / \sigma_u$ est aussi fixé à 1.5.

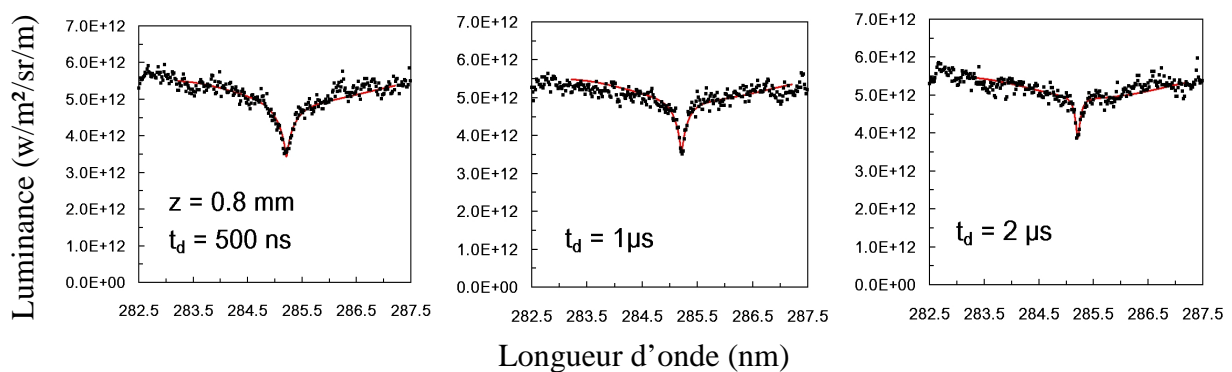


figure 6.30 : Spectres d'absorption de la transition de Mg(I) à 285.21 nm pour différents retards après l'impulsion laser (1), $z = 0.8$ mm

De la même manière que la figure 6.28, nous constatons que le pic d'absorption de la raie de Mg(I) à 285.21 nm n'augmente pas au cours du temps du fait des phénomènes de recombinaison. Les faibles densités de l'état fondamental de Mg(I) mesurées ne permettent pas d'observer des effets d'absorption significatifs pour des retards après l'impulsion laser supérieurs à 2 μ s.

La figure suivante montre l'évolution temporelle des densités de l'état fondamental de Mg(I) ainsi que celle des électrons au centre du plasma.

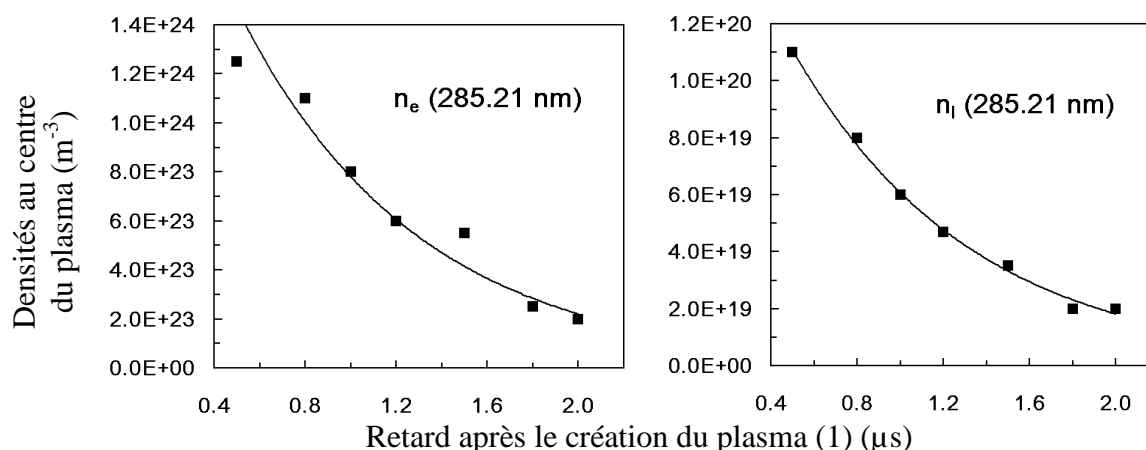


figure 6.31 : Evolutions temporelles de la densité électronique et celle du fondamental de Mg(I) au centre du plasma, $z = 0.8$ mm

Nous avons réalisé des régressions par des lois exponentielles qui ont conduit à des temps caractéristiques de relaxation valant $\tau_{ne} = 0.79$ μs et $\tau_{n1} = 0.83$ μs pour la densité électronique et la densité du fondamental de Mg(I) respectivement.

Les échelles de temps considérées pour cette transition du magnésium étant inférieures à celles considérées pour la transition de Al(I), la régression par la loi exponentielle s'effectue sur l'intervalle temporel où la décroissance est la plus forte, ce qui explique les écarts importants entre les temps caractéristiques de relaxation des densités de Mg(I) et de Al(I) dans les mêmes conditions. Néanmoins, nous pouvons noter que les temps caractéristiques de relaxation de la densité électronique et du fondamental de Mg(I) sont très proches de ceux déterminés lors des simulations des raies d'absorption de la transition d'Al(I) à 396.15 nm lorsque la distance d'observation était égale à $z = 0.9$ mm et les retards après la création du plasma (1) inférieurs à 3 μs (voir paragraphe 6.1.b, figure 6.13). Cette comparaison valide la fiabilité de ces résultats.

A partir des évolutions temporelles de la densité de l'état fondamental de Al(I) (voir figure (6.29, $z = 0.8$ mm) et celle de l'état fondamental de Mg(I) (voir figure 6.31), nous allons calculer le rapport $X = \frac{n_1[\text{Mg(I)}]}{n_1[\text{Al(I)}]}$.

En effet, comme nous l'avons mentionné plus haut, la densité de l'état fondamental d'un atome est environ deux ordres de grandeur supérieure à celle des états excités lorsque la température du plasma est de 10 000 K. Ainsi, la connaissance de la densité de cet état suffit à caractériser la composition chimique du plasma.

Notons que l'étude de la structure fine de l'état fondamental de Al(I) montre un dédoublement de ce niveau. Il est donc nécessaire de tenir compte de ces deux états pour la détermination de la densité de la vapeur d'aluminium. L'écart entre les deux niveaux étant de 0.014 eV, et compte tenu des poids statistiques des deux sous-états qui constituent l'état fondamental de Al(I), la densité de l'aluminium en phase vapeur est supérieure aux résultats de la figure 6.29 (droite) de 50 %.

Ainsi, on trouve une concentration relative de Mg(I) par rapport à Al(I) en phase plasma égale à $X = 1.3$ % pour $t_d = 1.5$ μs et $X = 0.9$ % pour $t_d = 2$ μs .

Néanmoins, pour que ce rapport soit représentatif de la proportion relative de magnésium par rapport à l'aluminium en phase vapeur, il faut pondérer le rapport X que nous venons de déterminer par le rapport des taux d'ionisation de Mg(I) et de Al(I) par impact électronique (les énergies d'ionisation de ces deux éléments étant dans un rapport 1.3). Notons que la diminution de Al(I) due à la formation de AlO est négligeable compte tenu des températures impliquées. Le rapport des taux d'ionisation de l'aluminium et du magnésium atomique calculé à partir de l'expression donnée par Zel'dovich (équation 1.23) est compris entre 0.2 et 0.5 pour nos gammes de températures considérées (nous supposons que la température électronique est comprise entre 10 000 et 20 000 K pour $1.5 < t_d < 2.0 \mu s$). Nous obtenons ainsi un rapport $X = 0.0035 \pm 0.0015$, qui représente la concentration relative Mg / Al du mélange en phase gazeuse.

La valeur du rapport X déterminé précédemment suppose donc que les conditions suivantes sont réalisées :

- le seuil d'ablation du matériau est homogène sur la surface d'interaction avec le laser,
- les temps caractéristiques de diffusion des espèces sont identiques,
- l'interaction de Mg(I) et Al(I) avec l'air ambiant est négligeable.

En supposant que les hypothèses précédentes sont réalisées, nous pouvons affirmer que nous avons, pour la première fois à notre connaissance, déterminé la concentration relative d'un élément chimique minoritaire en phase plasma par LIPS sans calibration en intensité, sans références à des courbes d'étalonnage et sans hypothèses sur l'équilibre. L'industriel donne une concentration relative de magnésium / aluminium égale à $X' = 0.005$.

Enfin, pour que le rapport X représente la proportion relative de Mg(I) par rapport à Al(I), il faudrait tenir compte du fait que les atomes n'ont pas le même travail de sortie [8]. L'étude des processus d'explosion qui ont lieu dans la phase solide s'avère incontournable pour faire du diagnostic quantitatif de surface.

Cette méthode de diagnostic à deux impulsions laser paraît très prometteuse de part sa simplicité de mise en œuvre, nous pouvons imaginer à terme le dispositif décrit sur la figure 4.2 clé en mains. Cette méthode possède donc tous les avantages de la LIPS : étude de tous types de matériaux, quelle que soit leur phase... sans les contraintes liées aux expériences préliminaires très fastidieuses comme par exemple la construction des courbes de calibration.

Les limitations de cette méthode sont liées aux caractéristiques des transitions étudiées : la probabilité de transition qui implique l'état fondamental doit être élevée (de l'ordre de $10^8 s^{-1}$), le paramètre d'élargissement Stark de la raie doit être élevé et l'instant d'observation ainsi que la distance à la surface doivent être tels que le plasma sondé soit suffisamment dense, pour que la transition considérée soit optiquement épaisse.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la relaxation d'un plasma d'aluminium créé à pression atmosphérique. Les processus chimiques mis en jeu sont plus nombreux dans ces conditions du fait de l'interaction du plasma avec l'air ambiant, ce qui conduit nécessairement à une modélisation du phénomène plus complexe. Néanmoins, il est très important d'étudier la relaxation du plasma à pression atmosphérique, dans le but de rendre cette technique applicable dans le domaine industriel.

Malgré la complexité du phénomène physique, nous avons vu que la création du plasma à la pression atmosphérique possède l'avantage de fournir plus d'informations que dans le cas de l'ablation sous basse pression :

- le plasma créé est plus confiné, c'est à dire plus dense, ce qui permet d'effectuer des mesures de déflexion, ce qui n'était pas possible de réaliser à basse pression,
- la formation et le rayonnement du radical AlO permet d'estimer les températures de vibration et de rotation aux bords du plasma.

Un autre avantage de l'ablation à pression atmosphérique est lié au fait que les temps caractéristiques de relaxation sont de l'ordre de la micro-seconde (alors qu'ils sont de l'ordre de la centaine de nano-seconde à basse pression), ce qui permet d'enregistrer les spectres avec des temps d'intégration t_g plus grands, améliorant ainsi le rapport signal / bruit et permettant la détection d'espèces en concentration minoritaire.

Les fortes densités dues au confinement du plasma produisent des transitions de Al(I) auto-absorbées, ce qui permet de déterminer la densité de celui-ci jusqu'à 3 μ s après la création du plasma (1). Néanmoins, cette méthode ne permet pas de déterminer avec précision la relaxation de la densité des fondamentaux [9]. De plus, les phénomènes d'auto-absorption ont lieu sous certaines conditions expérimentales, en particulier nous avons montré que le phénomène d'auto-absorption était lié aux conditions de focalisation.

Nous avons montré que l'expérience de photo-absorption à deux impulsions laser donnait des résultats plus fiables, et nous avons pu déterminer ainsi les temps caractéristiques de relaxation de la densité de l'état fondamental de Mg(I) et Al(I) pour différentes distances d'observation.

Enfin, nous avons déterminé la densité de l'état fondamental de Mg(I), et calculé le rapport entre cette densité et celle de Al(I) sur son fondamental, ce qui nous a permis de montrer pour la première fois à notre connaissance la faisabilité d'une détermination de concentration relative, sans hypothèses supplémentaires concernant l'équilibre, d'un mélange aluminium - magnésium - air en phase plasma.

Bibliographie du chapitre 6

- [1] : Harilal et al. : Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *J. Appl. Phys.*, 93, 2380-2388 (2003)
- [2] : S. H. Jeong et al. : Propagation of the shock wave generated from excimer laser heating of aluminum targets in comparison with ideal blast wave theory. *Appl. Surf. Scie.* 127-129- (1998) 1029-1034
- [3] : D. Karabourniotis : Effect of spatial changes in broadening on self-absorbed lines and its impact on plasma diagnostics. *J. Phys. D.*, 40 (2007) 6608-6625
- [4] : C. Colon et al. : Measurement of Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionised aluminum. *J. Appl. Phys.* 73, 4752-4758 (1993)
- [5] : J. A. Aguilera et al. : A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure. *Appl. Phys. A* 69, S475-S478 (1999)
- [6] : T. Sakka et al. : Spatial population distribution of laser ablation species determined by self-reversed emission line profile. *J. Appl. Phys.*, 92, 2296 (2002)
- [7] : H. Furusawa et al. : Characterization of ablated species in laser-induced plasma plume. *J. Appl. Phys.*, 96, 975 (2004)
- [8] : N-David Mermin et Neil-W- Ashcroft : *Physique des solides*. EDP Sciences
- [9] : Ribière et al. : Evolutions in time and space of laser ablated species by dual-laser photoabsorption spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 104, 043302 (2008)

CONCLUSION

Les travaux de thèse de doctorat présentés dans ce mémoire constituent la première étape vers le développement d'une méthode de diagnostic quantitative de surfaces.

Dans un premier temps, l'analyse de la phase de relaxation d'un plasma métallique sous basse pression (5 Pa) nous a permis de déterminer les temps caractéristiques de relaxation des densités des espèces constitutives du plasma.

A cette occasion, nous avons mis en évidence les forts écarts entre les densités mesurées et celles prévues à l'équilibre thermodynamique. Ce résultat justifie pleinement le développement d'un modèle collisionnel-radiatif, permettant de prédire l'évolution temporelle des densités des espèces sans faire d'hypothèses sur l'équilibre.

Nous avons expliqué que la connaissance des densités des états fondamentaux des espèces atomiques est très importante pour la validation d'un modèle collisionnel-radiatif, car il s'agit des espèces atomiques dont les concentrations sont les plus élevées dans le milieu. Afin de déterminer les densités des états fondamentaux, nous avons mis au point une méthode d'interprétation des raies spectrales auto-absorbées basée sur la résolution de l'équation de transfert radiatif.

De plus, l'étude d'un cas simple (plasma d'aluminium sous pression réduite) nous a permis de quantifier les temps caractéristiques des processus de recombinaison d'une part et ceux de diffusion d'autre part en comparant les résultats expérimentaux avec deux codes de calcul : une simulation Monte Carlo et un code collisionnel-radiatif. Nous avons montré que les phénomènes de transport jouent un rôle capital dans la relaxation du plasma.

Enfin, nous avons mis au point une technique d'analyse spectroscopique à deux lasers permettant de déterminer avec précision l'évolution spatio-temporelle de la densité des espèces atomiques sur leur état fondamental. Aussi, nous avons montré que cette technique permet de déterminer la concentration relative des espèces constitutives du plasma.

Les résultats expérimentaux obtenus dans ce mémoire apporteront des éléments de validation (cas test) et éventuellement initieront des manipulations pertinentes susceptibles de tester la robustesse du modèle collisionnel-radiatif actuellement en cours d'élaboration au CORIA.

ANNEXE A : ETUDE DE LA DIFFUSION DES PARTICULES ABLATEES PAR UNE SIMULATION MONTE CARLO

Dans cette annexe, nous présentons les résultats d'un code de calcul simulant la diffusion des particules ablatées dans l'air ambiant à partir d'une méthode statistique. La modélisation de ce phénomène étant complexe, le but de cette étude est plus d'identifier l'origine des phénomènes physiques susceptibles d'expliquer la dynamique des particules ablatées que de réaliser un modèle sophistiqué et conforme à l'expérience, dont le temps d'élaboration dépasse largement le cadre de notre travail.

Dans un premier temps, nous allons présenter le modèle et les hypothèses simplificatrices que nous avons posées. Puis, nous étudierons l'évolution spatio-temporelle des particules ablatées et nous comparerons les résultats du code avec les résultats expérimentaux des chapitres 5 et 6. Dans un deuxième paragraphe, nous allons calculer les temps caractéristiques de relaxation de la densité ainsi que la température du nuage de particules ablatées.

A.1 Etude de la diffusion des particules ablatées

Notre modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La fonction de distribution des composantes des vitesses des particules d'aluminium ablatées selon les directions Ox et Oy , qui définissent le plan parallèle à la surface (voir la figure 4.1 du chapitre 4) est Maxwellienne :

$$f_{d \ v_{x,y}}(Al) = \left[\frac{m_{Al}}{2\pi k T_s} \right]^{1/2} \exp \left\{ - \frac{m_{Al} v_{x,y}^2}{2k T_s} \right\} \quad \text{eq. A.1}$$

où m_{Al} représente la masse de l'atome d'aluminium ($m_{Al} = 4.48 \times 10^{-26}$ kg), k est la constante de Boltzmann, et T_s est la température de surface de la cible, que l'on suppose égale à la température critique ($T_c = 8\ 500$ K) [1-2].

- Selon la direction Oz perpendiculaire à la surface, nous considérons que la fonction de distribution de la composante de la vitesse selon Oz est une demie Maxwellienne, c'est à dire définie uniquement pour $z > 0$ (l'origine de notre repère étant lié à la surface de la cible) à la température T_s .

- Nous considérons que les atomes d'aluminium effectuent des collisions avec l'air ambiant que l'on assimilera à des molécules de diazote, la présence de dioxygène ayant peu d'influence sur la dynamique des particules ablatées. La fonction de distribution du module des vitesses des molécules de diazote est définie par une Maxwellienne à la température ambiante T_0 ($T_0 = 300$ K) :

$$f_{d \ v}(N_2) = 4\pi v^2 \left[\frac{m_{N_2}}{2\pi k T_0} \right]^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m_{N_2} v^2}{2k T_0} \right\} \quad \text{eq. A.2}$$

où v est le module des vitesses des molécules de diazote. La masse d'une molécule de diazote étant très proche de celle de l'aluminium ($m_{N_2} = 4.64 \times 10^{-26}$ kg), cela implique que le coefficient de transfert d'énergie cinétique moyen lors d'une collision élastique est proche de l'unité : quasiment toute l'énergie cinétique de la particule est transférée lors d'une collision.

A $t = 0$, un atome d'aluminium quitte la cible, et l'on calcule sa vitesse et sa trajectoire après chaque collision qu'il effectue avec les molécules de diazote.

- Nous considérons que les atomes d'aluminium effectuent des collisions élastiques uniquement avec le diazote, c'est à dire que les collisions Al-Al sont négligées. Cette hypothèse se justifie par le fait que le nombre de molécules de diazote disponibles est très grand devant le nombre d'atomes d'aluminium. Cette hypothèse sous-estime donc le temps caractéristique de thermalisation des particules d'aluminium car les collisions Al-Al ont pour effet d'entretenir le réservoir d'énergie contenu dans le nuage de particules ablatées.

- L'énergie transférée par les particules d'aluminium à l'air ambiant n'est pas prise en compte. En toute rigueur, ce transfert d'énergie implique une augmentation de l'énergie interne du gaz ambiant. Cette énergie peut être ensuite redistribuée au nuage de particules d'aluminium par les collisions élastiques, retardant ainsi la thermalisation du nuage de particules d'aluminium ablatées.

D'après la loi de distribution des libres parcours moyens dans un plasma, les atomes d'aluminium ont une probabilité *ran* d'effectuer une collision avec une molécule de diazote à la distance x_c égale à :

$$\text{ran} = \exp\{-x_c \sigma_{el} n_{N_2}\} \quad \text{eq. A.3}$$

où σ_{el} est la section efficace de collision élastique Al-N₂, et n_{N_2} est la densité des molécules de diazote à la température ambiante et à la pression considérée.

- Pour le calcul de la section efficace de collision élastique, nous assimilons les particules à des sphères rigides, de rayon égal au rayon de Van der Waals, qui représente la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher deux atomes lorsqu'ils ne se lient pas (r_{Al} et r_{N_2} sont respectivement les rayons de l'aluminium et du diazote). La section efficace est donc fixée à :

$$\sigma_{el} = \pi(r_{Al} + r_{N_2})^2 = 8.30 \times 10^{-19} \text{ m}^2.$$

Les collisions sont effectuées dans le référentiel lié au centre de masse du système composé par les deux particules Al et N₂ effectuant la collision. La vitesse de déplacement de ce référentiel (inchangée par la collision) s'exprime en fonction des vitesses initiales des particules par la relation suivante :

$$\vec{V}_m = \frac{m_{Al} \vec{v}_{Al} + m_{N_2} \vec{v}_{N_2}}{m_{Al} + m_{N_2}}$$

Les vitesses avant et après collision sont calculées à partir des équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique :

$$\begin{aligned} m_{Al} \vec{v}_{Al} + m_{N_2} \vec{v}_{N_2} &= m_{Al} \vec{v}_{Al}^* + m_{N_2} \vec{v}_{N_2}^* = (m_{Al} + m_{N_2}) \vec{V}_m \\ m_{Al} v_{Al}^2 + m_{N_2} v_{N_2}^2 &= m_{Al} (v_{Al}^*)^2 + m_{N_2} (v_{N_2}^*)^2 \end{aligned} \quad \text{eq. A.4}$$

où l'exposant * désigne les vitesses des particules après collision.

Notre objectif est de déterminer les composantes des vitesses des particules après la collision. Définissons la vitesse relative des particules avant collision :

$$\vec{v}_r = \vec{v}_{Al} - \vec{v}_{N_2}$$

et la vitesse relative des particules après collision :

$$\vec{v}_r^* = \vec{v}_{Al}^* - \vec{v}_{N_2}^*$$

Dans le référentiel lié au centre de masse du système défini par les deux particules effectuant la collision, le module de la vitesse relative avant et après la collision entre les particules reste constant :

$$|\vec{v}_r| = |\vec{v}_r^*| \quad \text{eq. A.5}$$

mais sa direction change. Les angles ε et χ définissent l'orientation du vecteur \vec{v}_r^* par rapport au vecteur \vec{v}_r avant collision, comme l'indique la figure suivante :

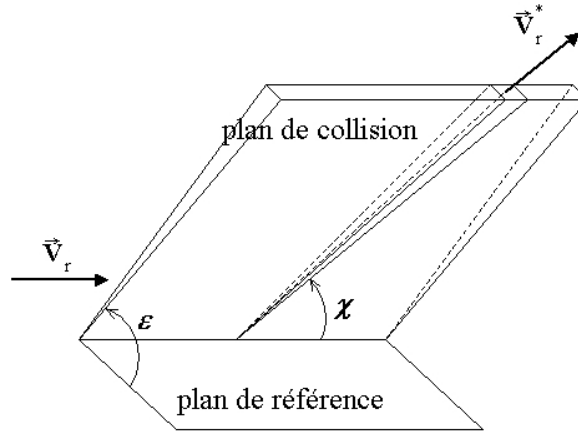


figure A.1 : Paramètres de la collision

Les composantes de la vitesse relative des particules après la collision s'expriment en fonction des composantes des vitesses avant la collision de la manière suivante :

$$\begin{aligned} v_{rx}^* &= \cos \chi v_{rx} + \sin \chi \sin \varepsilon \sqrt{v_{ry}^2 + v_{rz}^2} \\ v_{ry}^* &= \cos \chi v_{ry} + \sin \chi \frac{|v_r| v_{rz} \cos \varepsilon - v_{rx} v_{ry} \sin \varepsilon}{\sqrt{v_{ry}^2 + v_{rz}^2}} \\ v_{rz}^* &= \cos \chi v_{rz} - \sin \chi \frac{|v_r| v_{ry} \cos \varepsilon - v_{rx} v_{rz} \sin \varepsilon}{\sqrt{v_{ry}^2 + v_{rz}^2}} \end{aligned} \quad \text{eq. A.6}$$

Dans le cas d'une collision entre deux sphères rigides, l'angle χ est compris entre 0 et π et vérifie :

$$\chi = \pi - 2 \arcsin(\text{ran})$$

où *ran* est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. L'angle ε est équiprobable entre 0 et 2π .

Les vitesses des particules dans le référentiel du laboratoire se déduisant à partir des relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{v}_{Al}^* &= \vec{V}_m + \frac{m_{N_2}}{m_{Al} + m_{N_2}} \vec{v}_r^* \\ \vec{v}_{N_2}^* &= \vec{V}_m - \frac{m_{Al}}{m_{Al} + m_{N_2}} \vec{v}_r^* \end{aligned} \quad \text{eq. A.7}$$

Pour plus d'informations sur le calcul des trajectoires des particules avant et après collision, voir les références [3,4].

Nous avons représenté sur la figure A.2 la simulation de l'expansion du nuage de vapeur d'aluminium pour différents instants après l'ablation (celle-ci étant considérée comme instantanée). La pression de N_2 dans l'enceinte est de 5 Pa.

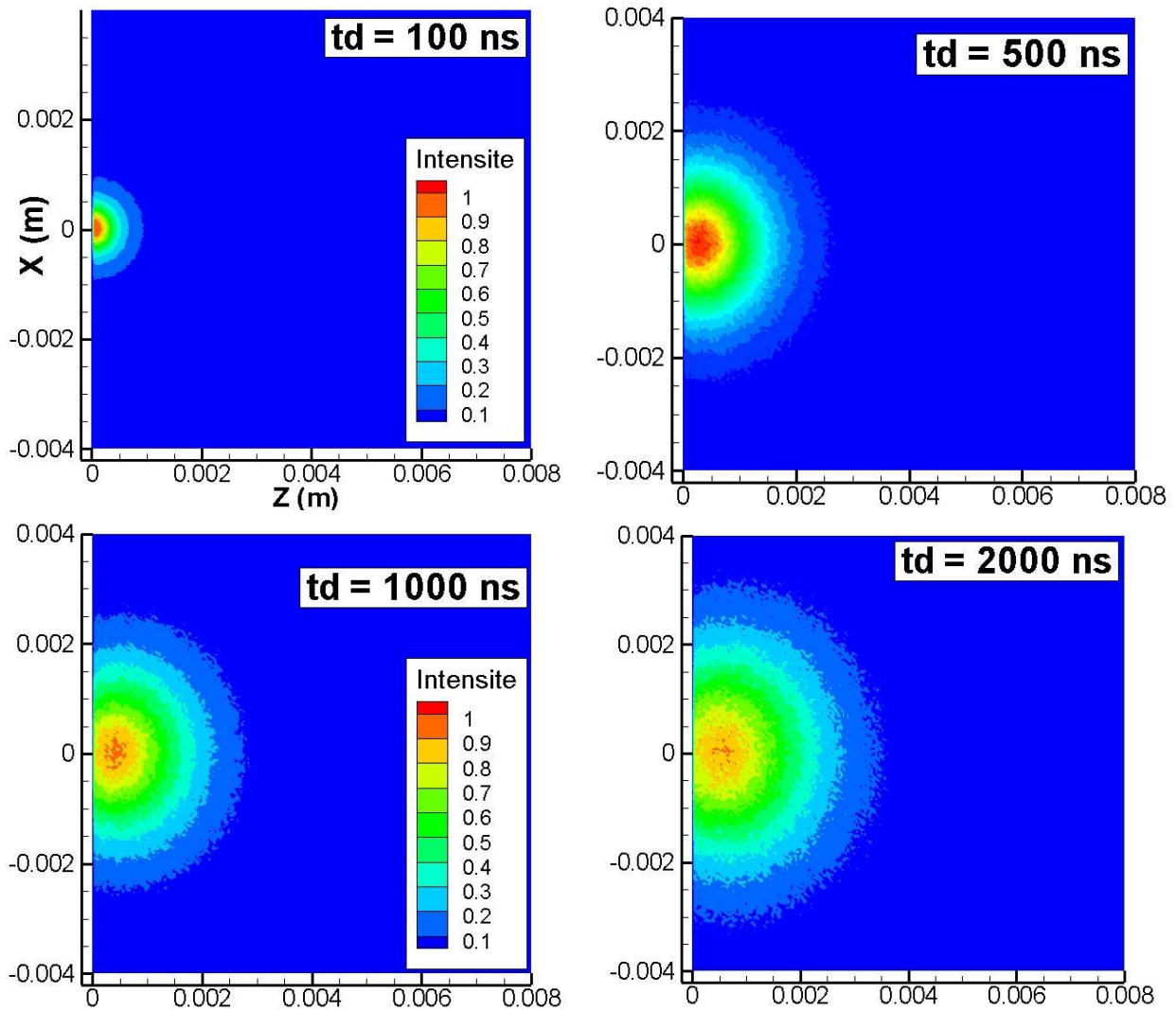


figure A.2 : Evolution temporelle des contours des particules ablatées. Les distances sont en mètre. $P = 5 \text{ Pa}$, $T_s = 8500 \text{ K}$

Pour tracer ces contours, nous avons lancé 2×10^6 atomes d'aluminium dans un domaine de 8 mm de côté divisé en 200×200 cellules. Notons que les figures obtenues représentent la projection du nuage de particules ablatées défini par les axes Ox et Oz (voir figure 4.1). Une cellule de coordonnées (x,z) donnée contient donc la somme de toutes les particules selon l'axe Oy . Les fichiers ont été normalisés à chaque instant.

La figure A.1 illustre clairement l'expansion du nuage de particules d'aluminium ablatées : la densité des particules au centre du nuage ainsi que les gradients aux bords diminuent au cours du temps, et la région la plus dense du nuage se déplace vers les z positifs.

Afin de comparer les vitesses de diffusion obtenues par cette simulation Monte Carlo avec les vitesses de diffusion des particules déterminées expérimentalement par imagerie nous avons déterminé à chaque instant le diamètre du nuage à partir du profil représentant la répartition des particules selon l'axe Ox . Nous avons à titre d'exemple représenté sur la figure A.3 l'évolution spatiale du nombre de particules pour deux retards après le début de l'évaporation de l'aluminium.

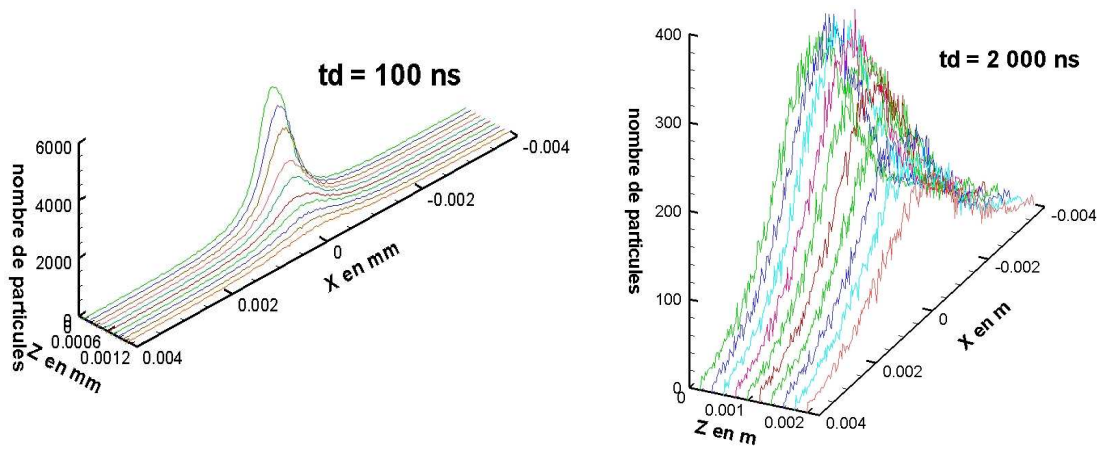


figure A.3 : Répartitions spatiales des particules pour $t_d = 100$ et $2\,000$ ns

Le diamètre du plasma ϕ_n est déterminé à partir du profil radial, z étant fixé. Le diamètre du nuage est déterminé à partir de 5 % du nombre maximal de particules, situé en $x = 0$ (voir figure A.4). Les profils radiaux sont représentés de façon satisfaisante par des lois gaussiennes.

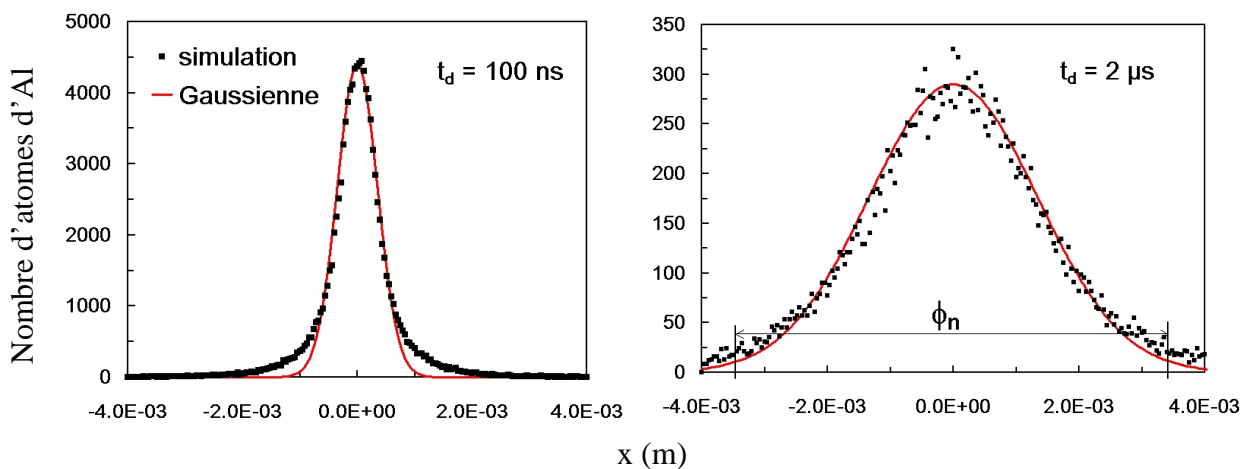


figure A.4 : Profils des répartitions spatiales des particules pour $t_d = 100$ et $2\,000$ ns, et comparaison avec des fonctions Gaussiennes

Nous allons à présent comparer l'évolution du diamètre du nuage de particules ablatées obtenues à partir de la simulation Monte Carlo avec les valeurs déterminées par imagerie (voir les figures 5.3 et 6.5). La méthode utilisée pour déterminer expérimentalement le diamètre de la partie lumineuse du plasma est donnée au paragraphe 5.1.a (voir figure 5.2).

La figure suivante représente l'évolution temporelle du diamètre du nuage ϕ_n déduit de la simulation (à gauche), et nous avons rappelé les valeurs expérimentales ϕ_u (à droite).

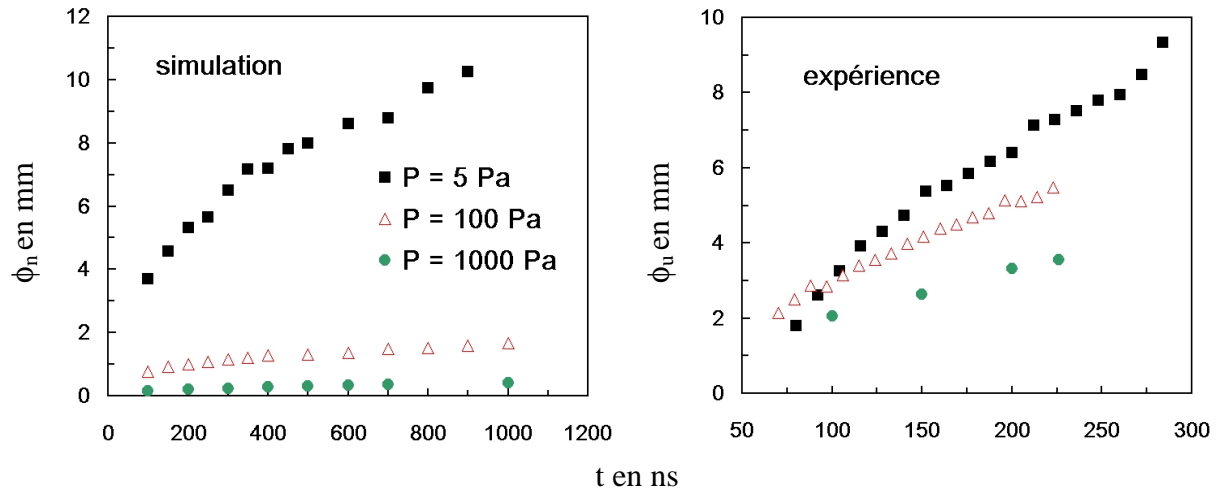


figure A.5 : Evolutions temporelles du diamètre du nuage de la vapeur ablatée (simulation) et du plasma (imagerie) pour différentes pressions d'air ambiant

Rappelons que lors des simulations des raies auto-absorbées (voir chapitres 5 et 6), nous avons mis en évidence le fait que la diminution de la luminance autour de la fréquence centrale de la raie est due aux gradients de température d'excitation sur les bords du plasma. Ceci implique que la région chaude émettrice du plasma est entourée d'une vapeur d'aluminium. Nous avons montré que le rapport $r_1 = \phi_1 / \phi_u$ est généralement compris entre 1.5 et 2.

Les résultats expérimentaux de la figure A.5 représentent donc uniquement la partie lumineuse du plasma, et il faut donc multiplier par le coefficient r_1 les valeurs expérimentales pour pouvoir les comparer avec les résultats de la simulation.

Nous observons que plus la pression augmente, plus le plasma est confiné, et plus sa vitesse d'expansion diminue. Cette constatation est valable pour la simulation et pour l'expérience. En revanche, l'accord entre la simulation et l'expérience n'est vérifié qu'à un facteur 3 près, les valeurs du diamètre du plasma issues de la simulation étant toujours inférieures aux résultats expérimentaux. L'accord est meilleur à très basse pression (5 Pa). Cet écart provient certainement du fait que dans notre simulation, nous n'avons pas tenu compte du chauffage de l'air ambiant par les particules ablatées. En effet, l'énergie communiquée par les particules d'aluminium à l'air ambiant est susceptible d'être redonnée aux espèces constitutives du plasma, retardant ainsi le refroidissement des particules ablatées qui vont donc pouvoir diffuser sur des distances plus importantes.

Un autre point sur lequel la simulation diffère des résultats expérimentaux porte sur l'évolution temporelle du déplacement de la région la plus dense du plasma. En effet, au paragraphe 5.1.b du chapitre 5, nous avons déterminé la vitesse de déplacement de la partie la plus dense du plasma, lors de l'ablation dans une atmosphère de 5 Pa, et nous avons trouvé

que cette vitesse était égale à 8.5 km/s. Rappelons que dans notre simulation Monte Carlo, nous avons considéré que l'évaporation des particules d'aluminium a lieu de telle sorte que la température de surface de l'aluminium est égale à la température critique du matériau égale à 8 500 K.

D'après les simulations, la vitesse de déplacement de la partie la plus dense du nuage lorsque $T_s = 8\,500\text{ K}$ est de 1.33 km/s. Nous pouvons conclure qu'un modèle d'évaporation ne conduit pas à des résultats satisfaisants pour expliquer la dynamique des particules ablatées.

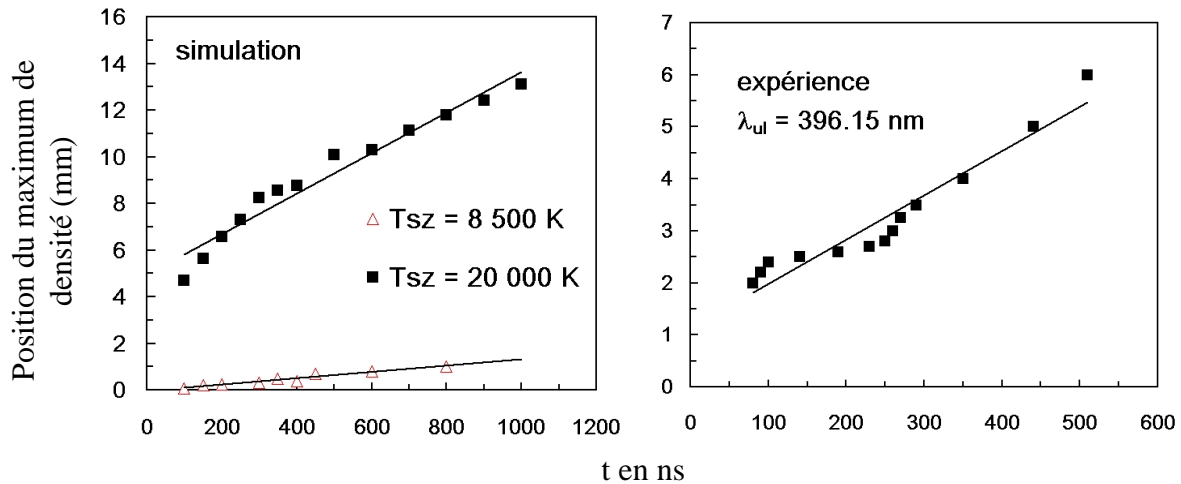


figure A.6 : Evolution temporelle de la position de la région du plasma la plus dense

Pour pallier cette difficulté dans la modélisation du phénomène, Leonid et al. [5] ont introduit une fonction de distribution des vitesses selon la composante normale à la surface différente de la fonction de distribution dans le plan tangent à la surface.

Nous avons donc effectué les calculs en considérant que la fonction de distribution des particules suivant l'axe Oz perpendiculaire à la surface est une demie-Maxwellienne à la température $T_{sz} = 20\,000\text{ K}$. Dans le plan tangent à la surface, nous avons $T_{sx,y} = 8\,500\text{ K}$. La régression linéaire à partir de cette simulation correspond à une vitesse de déplacement de la position de la région la plus dense du plasma égale à 8.7 km/s, qui est très proche de la valeur expérimentale.

On comprend alors que la température d'ablation des particules est un paramètre qu'il est possible d'ajuster pour améliorer la corrélation entre les simulations et les résultats expérimentaux. Nous pouvons donc affirmer que la fonction de distribution des particules ablatées est définie par une température de plusieurs électron-Volts, conformément aux mesures d'évolution temporelle des espèces excitées (*time of flight spectroscopy*) réalisées par Harilal et al. [6] et Garrelie et al. [1].

Enfin, nous montrons sur la figure suivante l'évolution temporelle du diamètre du nuage de particules ablatées pour différentes températures de surface dans la direction perpendiculaire à la surface. La température de surface dans le plan Oxy étant toujours égale à $T_{sx,y} = 8\,500\text{ K}$.

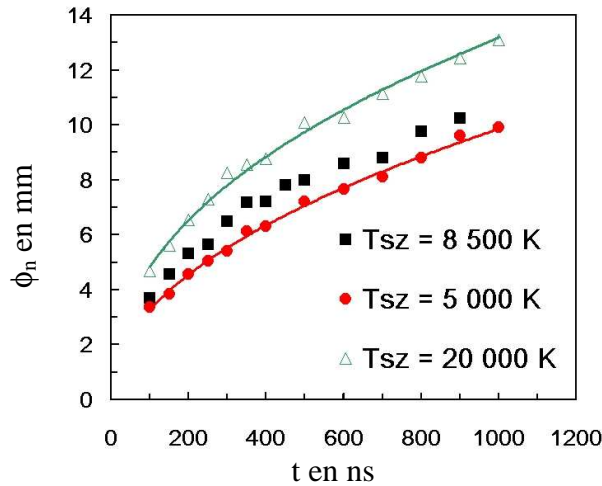


figure A.7 : Simulation de l'évolution temporelle du diamètre du nuage de particules ablatées pour différentes températures de surface

Nous constatons sur la figure A.7 que lorsque la température d'ablation T_{sz} suivant l'axe perpendiculaire à la surface augmente, le diamètre du nuage de particules ablatées augmente aussi. En effet, l'énergie cinétique des particules est d'autant plus élevée que la température de surface est grande, permettant aux particules de pouvoir diffuser sur des dimensions plus importantes. Les régressions de ces simulations ont été effectuées par des lois en puissance du type : $\phi_n \sim t^{0.45}$, ce résultat est en accord avec les simulations de Harilal et al. [6].

A partir de l'évolution temporelle du diamètre du nuage de particules ablatées représentée sur la figure précédente, nous allons déterminer par la simulation l'évolution temporelle de la densité maximale (au centre du nuage) des particules ablatées. Nous considérons de nouveau que la température d'ablation est égale à $T_s = 8\,500\text{ K}$ selon les trois directions.

La figure suivante représente l'évolution temporelle de la densité au centre du nuage de particules ablatées pour deux pressions différentes de diazote.

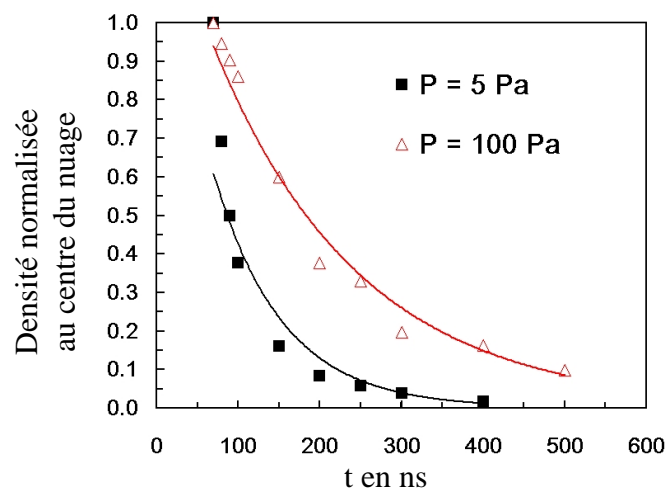


figure A.8 : Evolution temporelle de la densité au centre du nuage des particules ablatées ; $T_s = 8\,500\text{ K}$

Nous avons, sur la figure A.8, comparé les évolutions temporelles des densités au centre du nuage avec des lois exponentielles. Les temps de relaxation obtenus à partir de ces lois sont donnés dans le tableau suivant, où nous avons rappelé les valeurs des temps caractéristiques des espèces atomiques et ioniques déterminés expérimentalement (voir chapitre 5).

	simulation	expérience
P = 5 Pa	84 ns	30 - 211 ns
P = 100 Pa	183 ns	53 - 1 100 ns

Cette simulation est en accord avec les résultats expérimentaux : plus la pression augmente, et plus les temps caractéristiques de diffusion des particules d'aluminium ablatées sont élevés.

Rappelons que les temps caractéristiques expérimentaux représentent à la fois les phénomènes de diffusion, mais aussi les processus chimiques dominant la phase de recombinaison du plasma. Or, nous constatons que les temps déduits de la simulation sont compris dans les intervalles de temps caractéristiques expérimentaux. En conclusion, les temps caractéristiques de diffusion étant très fortement corrélés aux temps de relaxation expérimentaux, nous pouvons affirmer que la diffusion pilote la relaxation des espèces atomiques et ioniques du plasma.

Le paragraphe précédent montre les résultats de la simulation de la dynamique des particules ablatées pour différentes conditions initiales. En ce qui concerne la détermination du diamètre du nuage de particules ablatées, nous avons constaté que les résultats de ces simulations sont relativement bien corrélés aux résultats expérimentaux sous certaines conditions, c'est à dire lorsque la pression d'air dans l'enceinte est faible. Aussi, les écarts importants entre les résultats des simulations et expérimentaux nous ont permis d'identifier les phénomènes physiques à prendre en compte pour l'amélioration de ce code de calcul. Aussi, nous avons montré que la diffusion pilote la relaxation des atomes et des électrons du plasma.

A.2 Etude du temps de la mise à l'équilibre Maxwellien de la fonction de distribution des particules ablatées

Dans ce paragraphe, nous allons étudier le temps de mise à l'équilibre des particules d'aluminium ablatées avec l'air ambiant par collisions élastiques. Les hypothèses utilisées pour ces simulations sont identiques à celles présentées dans le paragraphe précédent.

Nous allons donc mener une étude afin de déterminer le temps au bout duquel la température cinétique des particules d'aluminium ablatées est égale à la température cinétique des molécules de diazote ambiant.

Sur les figures suivantes, nous avons représenté les fonctions de distribution des composantes et du module des vitesses des molécules de diazote ainsi que celles des atomes d'aluminium à l'instant $t = 0$.

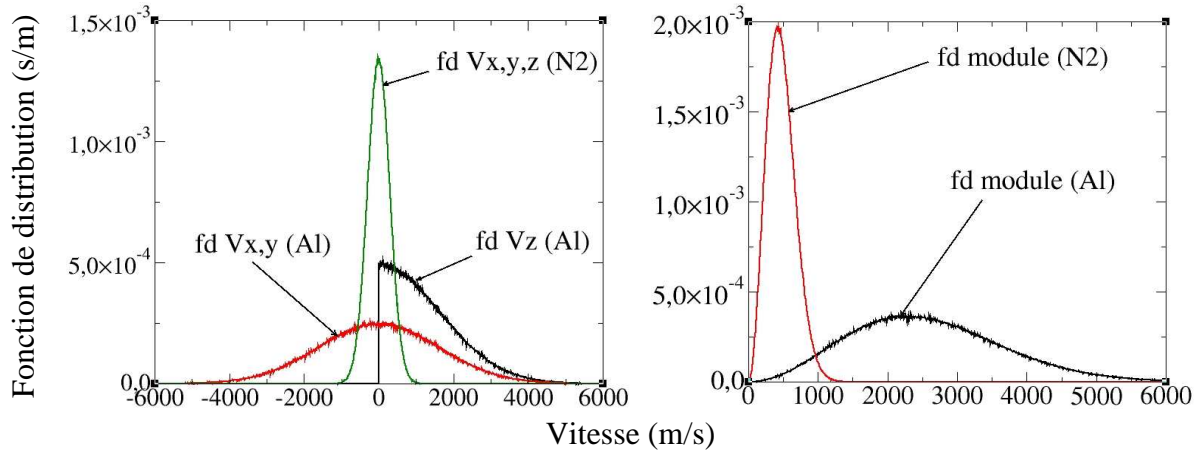


figure A.9 : Fonctions de distribution des vitesses des atomes d'aluminium et des molécules de diazote à $t = 0$

Les molécules de diazote sont en équilibre de Maxwell-Boltzmann à la température ambiante $T_0 = 300$ K. Les atomes d'aluminium suivent une demie-Maxwellienne à la température critique $T_s = 8\,500$ K. Le but de ce paragraphe est donc de déterminer les temps caractéristiques de refroidissement de la vapeur d'aluminium du fait des collisions avec le diazote ambiant.

Sur la figure suivante, nous avons représenté l'évolution temporelle de la fonction de distribution des composantes normales et tangentielles des vitesses des atomes d'aluminium au temps t_d . Les fonctions de distribution des atomes d'aluminium évaporés évoluent vers la fonction de distribution des molécules de diazote à 300 K à la pression $P = 5$ Pa.

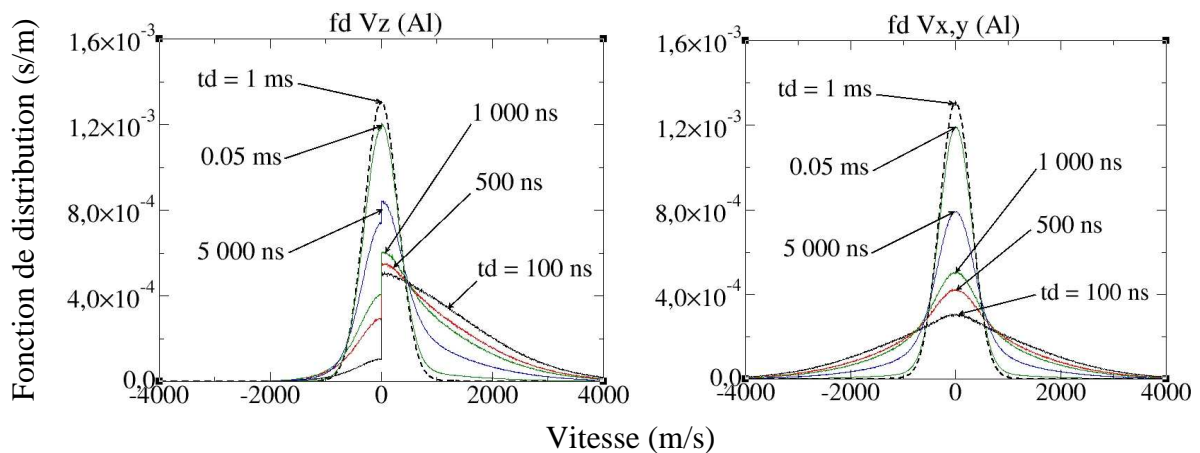


figure A.10 : Fonctions de distribution des composantes des vitesses des atomes d'aluminium pour différents instants après l'évaporation

L'évaporation est supposée instantanée. Cette hypothèse est justifiée, car l'ablation s'effectue durant l'impulsion laser, tandis que les temps caractéristiques de relaxation de la fonction de distribution des vitesses sont de l'ordre de la dizaine, voire de la centaine de microseconde, comme on peut le constater sur la figure A.10.

En ce qui concerne la composante de vitesse normale à la surface (v_z) (partie gauche de la figure A.10), on constate que la relaxation de la composante des vitesses selon la partie négative de l'axe Oz des atomes d'aluminium débute à partir de $t_d = 100$ ns. En ce qui concerne l'évolution temporelle de la fonction de distribution des composantes de vitesses v_x et v_y dans le plan tangent à la surface, (partie droite de la figure A.10), on constate que les fonctions de distribution conservent une forme gaussienne tout au long de la relaxation.

La figure suivante représente la relaxation de la fonction de distribution du module des vitesses des particules d'aluminium envoyées.

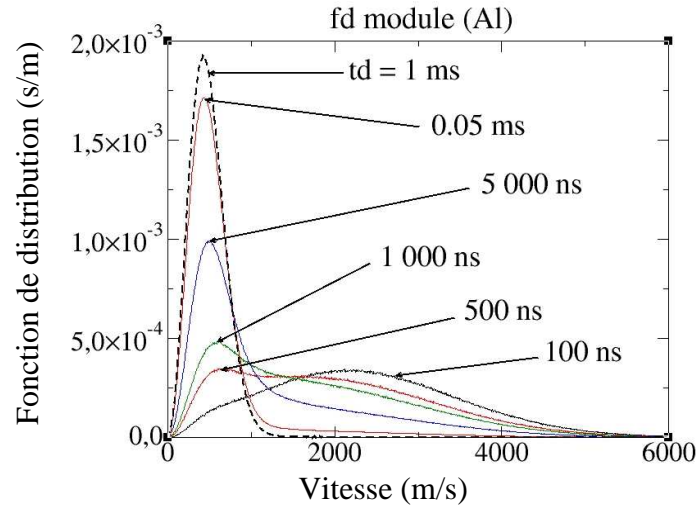


figure A.11 : Fonctions de distribution du module des vitesses des atomes d'aluminium pour différents instants après l'évaporation

On constate qu'à partir de 500 ns après l'évaporation des particules d'aluminium, alors que celles-ci ont effectué en moyenne moins d'une collision chacune, la valeur de la classe de vitesse la plus peuplée (située aux alentours de 500 m/s) est très proche de la vitesse la plus probable à 300 K (égale à 430 m/s).

Afin d'évaluer les temps caractéristiques de mise à l'équilibre des particules d'aluminium ablatées, pour des conditions initiales données, nous introduisons un critère permettant de mesurer l'écart entre la fonction de distribution du module des vitesses des atomes d'aluminium évaporés (à la température $T_s = 8\,500$ K) notée $f_d \text{ Al}(T_s)$, et celle à 300 K notée $f_d \text{ Al}(T_0)$:

$$\text{eps} = \frac{|\text{Max}[f_d \text{ Al}(T_0)] - \text{Max}[f_d \text{ Al}(T_s)]|}{\text{Max}[f_d \text{ Al}(T_0)]} \quad \text{eq. A.8}$$

où $\text{Max}[f_d \text{ Al}(T)]$ représente la valeur de la fonction de distribution pour la vitesse la plus probable.

Ainsi, nous allons sur les figures suivantes, tracer l'évolution temporelle du paramètre eps pour différentes situations physiques, en prenant à chaque fois pour comparaison la simulation correspondant à la situation physique suivante :

- Pression de N_2 dans l'enceinte : $P_{N_2} = 5 \text{ Pa}$
- Température d'ablation de l'aluminium : $T_s = 8\,500 \text{ K}$
- Section efficace de collision élastique Al- N_2 : $\sigma_{el} = 8.30 \times 10^{-19} \text{ m}^2$.

La figure suivante représente l'évolution temporelle du paramètre ϵ_{ps} pour différentes pressions de diazote ambiant.

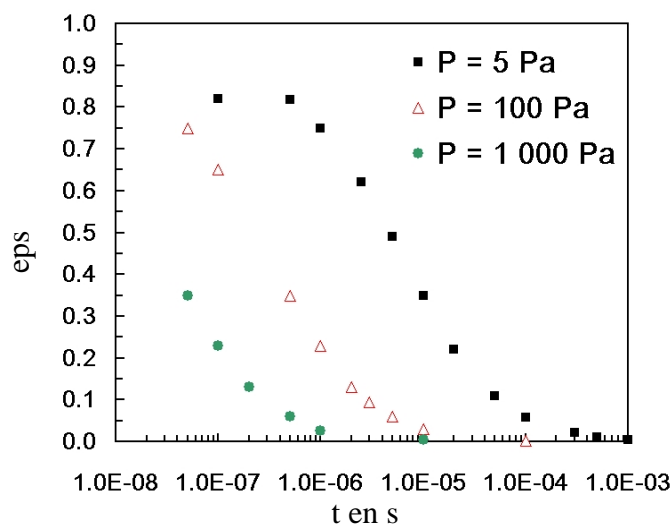


figure A.12 : Influence de la pression de N_2 sur l'évolution temporelle du paramètre ϵ_{ps}

On constate logiquement, que lorsque la pression de N_2 augmente, la fonction de distribution du module des vitesses se relaxe plus rapidement. Ainsi, aux trois pressions étudiées, l'instant pour lequel l'écart relatif entre la fonction de distribution des particules d'aluminium et la fonction de distribution à 300 K est égal à $\epsilon_{ps} = 10 \%$ est donné dans le tableau ci-dessous :

Pression de N_2	temps de thermalisation
5 Pa	50 μs
100 Pa	2 μs
1 000 Pa	200 ns

Dans chaque cas de figure, chaque atome d'aluminium subit en moyenne 17 collisions pour atteindre ce temps de thermalisation. Il est intéressant de noter que ce nombre ne dépend pas de la pression de diazote ambiant.

Sur les figures suivantes nous avons simultanément représenté l'influence de la température d'ablation de l'aluminium ainsi que celle de la section efficace de collision élastique Al- N_2 .

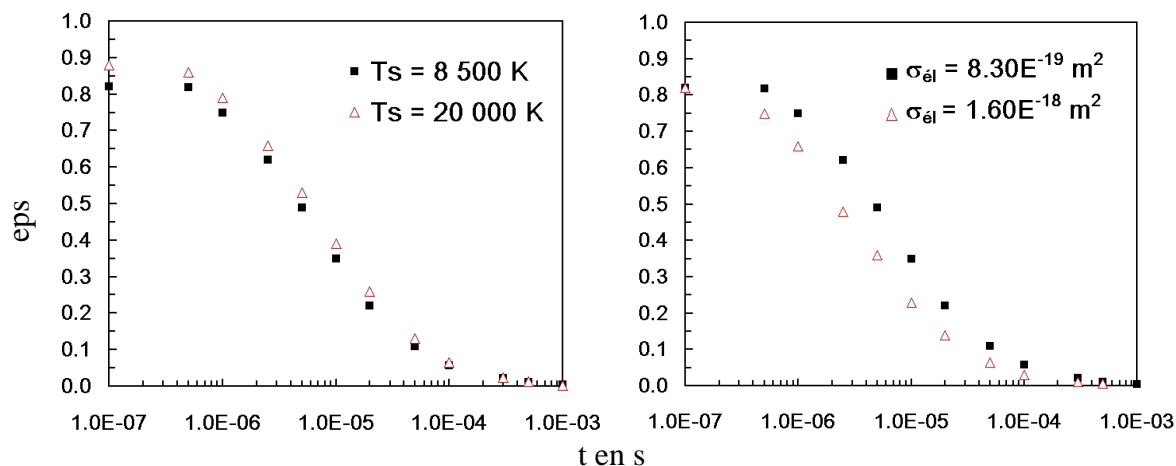


figure A.13 : Influence de la température d'ablation (gauche) et de la section efficace de collision élastique (droite) sur l'évolution temporelle du paramètre eps

Il est intéressant de constater à partir de la figure A.13 que la température de sortie des particules d'aluminium ablatées a une influence très faible sur les temps caractéristiques de thermalisation. Ceci est dû au fait que même si les particules ablatées ont une température cinétique élevée, elles perdent leur énergie cinétique au bout de quelques collisions seulement, car le rapport de la masse d'aluminium sur celle de diazote est proche de l'unité. En revanche, on peut noter que la section efficace a plus d'influence sur le temps de thermalisation de la vapeur. En effet, le fait de doubler la valeur de la section efficace induit une diminution du temps caractéristique de thermalisation de 40 %.

Ce travail présenté en annexe a permis d'évaluer les temps caractéristiques de thermalisation de la vapeur d'aluminium ablatée dans une atmosphère de diazote. Nous avons comparé les valeurs de l'évolution spatio-temporelle des dimensions du nuage de particules d'aluminium ablatées avec les résultats expérimentaux obtenus par imagerie et constaté que la corrélation entre notre modèle et l'expérience est meilleure à très basse pression.

Dans la perspective de développer une simulation plus représentative du phénomène physique, il faudrait considérer le transfert d'énergie des atomes d'aluminium à l'air ambiant d'une part, et considérer les échanges d'énergie entre le laser et la phase solide, et les phénomènes d'explosion qui en sont la conséquence d'autre part, afin de déterminer la vitesse d'éjection des particules.

Bibliographie de l'annexe A

- [1] : Garrelie et al. : Monte Carlo simulation of the laser-induced plasma plume expansion under vacuum: Comparison with experiments. *J. Appl. Phys.*, 83, no 10, 1998
- [2] : Garrelie et al. : Expansion dynamics of the plasma plume created by laser ablation in a background gas. *Appl. Phys. A*, 69 S55-S58, 1999
- [3] : Bird, *Molecular Gas Dynamics*, Clarendon, Oxford, 1976
- [4] : Grizinski : Two-particle collisions. I. General relations for collisions in the laboratory system. *Phys. Rev.*, 138, no 2A, 1965
- [5] : Leonid et al. : Velocity distributions of the molecules ejected in laser ablation. *Appl. Phys. Lett.*, 71 (4), 1997
- [6] : Harilal et al. : Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *J. Appl. Phys.*, 93 (5) 2003

ANNEXE B : APPROCHE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE D'UN PLASMA D'ALUMINIUM PAR UN MODELE COLLISIONNEL-RADIATIF

Le but de cette annexe est de déterminer les temps caractéristiques des processus chimiques qui ont lieu lors de la phase de création et de relaxation d'un plasma d'aluminium créé par impulsion laser. Nous présentons tout d'abord les niveaux d'énergie de l'atome d'aluminium pris en compte, et nous rappelons les processus microscopiques et les expressions des taux de réaction utilisés pour calculer les densités des différents niveaux d'énergie de l'atome. Nous déterminons ensuite les temps caractéristiques des processus dominant la phase de création puis la phase de relaxation du plasma.

B.1 Présentation du modèle

Comme nous l'avons justifié à plusieurs reprises dans ce mémoire, l'intérêt de développer un modèle collisionnel-radiatif est très grand pour la mise en œuvre d'une technique de diagnostic quantitative sans calibration. En effet, l'élaboration de ce type de code de calcul plutôt qu'un code cinétique est pleinement justifié par le fait que le plasma est hors équilibre pendant toute sa phase de relaxation, comme nous avons pu le constater aux chapitres 5 et 6.

La structure des niveaux d'énergie de l'atome d'aluminium ainsi que les transitions radiatives considérées pour élaborer le code sont données par la figure suivante :

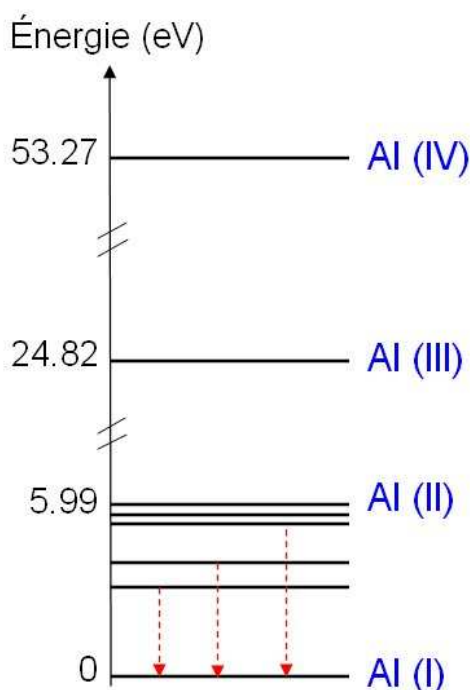


figure B.1 : Niveaux d'énergie de l'atome d'aluminium pris en compte

Les niveaux d'énergie de Al(I) indiqués sur la figure B.1 sont des regroupements. Chaque regroupement contient des niveaux dont l'écart énergétique est inférieur à 0.01 eV, le poids statistique associé à ces regroupements étant la somme des poids statistiques des niveaux regroupés. Nous avons au total pris en compte 6 niveaux d'énergie pour représenter l'atome d'aluminium, et nous avons considéré les fondamentaux des ions Al(II) à Al(IV). Le tableau ci-dessous récapitule les niveaux d'énergie et les poids statistiques de l'atome d'aluminium pris en compte.

Espèce	Label	Energie	Poids statistique
Al (I)	(1)	0.0	6.0
	(2)	3.121	2.0
	(3)	4.013	10.0
	(4)	5.429	32.0
	(5)	5.698	54.0
	(6)	5.963	60.0

Tableau B. 1 : Niveaux d'énergie et poids statistiques de l'atome d'aluminium pris en compte

Dans ce modèle, nous prenons en compte les collisions électroniques (ionisation, excitation) avec les particules lourdes (atomes, ions). En ce qui concerne les processus d'excitation des ions par collisions électroniques, très peu de données ont été trouvées dans la littérature, c'est pourquoi nous nous limitons à la prise en compte des processus d'ionisation (et recombinaison) des fondamentaux des ions Al(II) à Al(IV). Zel'dovich [1] donne une expression du taux d'ionisation des ions inversement proportionnelle à Z^3 (où Z est la charge de l'ion considéré). Par ailleurs, les processus d'interaction entre l'air ambiant et le plasma d'aluminium ne sont pas pris en compte.

Les processus microscopiques pris en compte dans ce modèle ont été recensés au chapitre 1. Nous avons vu qu'il pouvait exister de forts écarts entre les valeurs des différents taux de réaction selon les hypothèses de calcul faites par les auteurs. Dans un souci de cohérence, nous allons considérer dans nos calculs les taux de réaction données par Zel'dovich pour chaque réaction prise en compte.

- Ionisation à partir du fondamental k_ion0 eq. 1.28
- Ionisation à partir de l'état excité $|i\rangle$ k_ion_exc(i) eq. 1.29
- Excitation à partir du fondamental sur l'état $|i\rangle$ k_exc0(i) eq. 1.23
- Excitation entre les états excités $|i\rangle$ et $|j\rangle$ ($E_j > E_i$) k_exc_ul(i,j) eq. 1.24
- Recombinaison radiative sur le fondamental k_recrad0 eq. 1.36
- Recombinaison radiative sur les états excités k_recrad_exc eq. 1.37

Les processus inverses sont déduits des processus directs par la relation de Boltzmann (eq. 1.35) pour les processus de désexcitation, et par la relation de Saha (eq. 1.32) pour les processus de recombinaison à trois corps. Nous choisissons les notations suivantes :

- Recombinaison à trois corps sur le fondamental k_{rec3c0}
- Recombinaison à trois corps sur l'état excité $|i\rangle$ $k_{\text{rec3c_exc}}(i)$
- Désexcitation à partir de l'état $|i\rangle$ sur le fondamental $k_{\text{desexc0}}(i)$
- Désexcitation de l'état $|j\rangle$ sur l'état $|i\rangle$ ($E_j > E_i$) $k_{\text{desexc_ul}}(i,j)$

La variation temporelle de la densité de l'état fondamental n_0 de Al(I) (noté $|0\rangle$) est donc donnée par l'expression [2] :

$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} = & \sum_{i>0} k_{\text{desexc0}}(i) \times n_i n_e - \sum_{i>0} k_{\text{exc0}}(i) \times n_0 n_e \\ & + k_{\text{rec3c0}} \times n_{\text{Al(II)}} n_e^2 - k_{\text{ion0}} \times n_0 n_e \\ & + k_{\text{regrad0}} \times n_e n_{\text{Al(II)}} \\ & + \sum_i A_{i0} n_i - \frac{n_0}{\tau_{\text{trans}}} \end{aligned} \quad \text{eq. B.1}$$

Dans cette expression, n_i est la densité de l'état excité $|i\rangle$ de l'aluminium atomique, et A_{i0} est la probabilité de transition radiative entre l'état excité $|i\rangle$ et l'état fondamental $|0\rangle$.

La variation temporelle de la densité de l'état excité $|i\rangle$ de Al(I) est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} = & \sum_{j>i} k_{\text{desexc_ul}}(i,j) \times n_j n_e - \sum_{j>i} k_{\text{exc_ul}}(i,j) \times n_i n_e \\ & - \sum_{k<i} k_{\text{desexc_ul}}(k,i) \times n_i n_e + \sum_{k<i} k_{\text{exc_ul}}(k,i) \times n_k n_e \\ & + k_{\text{exc0}}(i) \times n_0 n_e - k_{\text{desexc0}}(i) \times n_i n_e \\ & + k_{\text{rec_3c_exc}}(i) \times n_{\text{Al(II)}} n_e^2 - k_{\text{ion_exc}}(i) \times n_i n_e \\ & + k_{\text{regrad_exc}} \times n_e n_{\text{Al(II)}} \\ & - \sum_{k<i} A_{ik} n_i + \sum_{j>i} A_{ji} n_j - \frac{n_i}{\tau_{\text{trans}}} \end{aligned} \quad \text{eq. B.2}$$

où A_{ik} représente la probabilité de transition radiative entre l'état $|i\rangle$ et l'état $|k\rangle$ ($E_i > E_k$).

En ce qui concerne la densité électronique, son taux de variation est donné par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_e}{dt} = & \sum_i k_{ion_exc(i)} \times n_i n_e + k_{ion0} \times n_0 n_e \\
 & - \sum_i k_{rec_3c_exc(i)} \times n_{Al(II)} n_e^2 - k_{rec_3c0} \times n_{Al(II)} n_e^2 \\
 & - k_{regrad0} \times n_e n_{Al(II)} - \sum_i k_{regrad_exc} \times n_e n_{Al(II)} \\
 & + k_{ion_Al(II)} \times n_{Al(II)} n_e - k_{rec_3c_Al(II)} \times n_{Al(III)} n_e^2 \\
 & + k_{ion_Al(III)} \times n_{Al(III)} n_e - k_{rec_3c_Al(III)} \times n_{Al(IV)} n_e^2 \\
 & + k_{ion_Al(IV)} \times n_{Al(IV)} n_e - \frac{n_e}{\tau_{trans}}
 \end{aligned}
 \tag{eq. B.3}$$

Les équations B.1, B.2 et B.3 ainsi que les taux d'évolution des densités de Al(II), Al(III) et Al(IV) sont résolues à l'aide du solveur DVODE à partir d'une condition initiale que l'on imposera. Dans ces équations, nous avons introduit le terme n/τ_{trans} qui représente la relaxation des espèces ablatées du fait des phénomènes de transport et dont nous étudierons l'influence au paragraphe B.3. Sauf mention contraire, la valeur du temps caractéristique de transport sera fixée à $\tau_{trans} = 30$ ns, ce qui est en accord avec les temps déterminés expérimentalement au chapitre 5.

Nous allons à présent calculer l'évolution temporelle des densités des différents niveaux représentés sur la figure B.1. Dans un premier paragraphe nous étudierons la phase de création du plasma, notamment en déterminant les temps caractéristiques d'ionisation, puis nous analyserons la phase de relaxation du plasma en comparant les densités calculées avec les résultats expérimentaux.

B.2 Phase de création du plasma

Ce paragraphe est destiné à déterminer de façon quantitative les temps caractéristiques d'excitation et d'ionisation de l'aluminium atomique. Dans le premier chapitre, nous avons estimé l'ordre de grandeur des temps caractéristiques d'excitation et d'ionisation et nous avons trouvé que leur valeur était inférieure d'un ordre de grandeur à la durée de l'impulsion laser, justifiant ainsi le fait que les augmentations des degrés d'excitation et d'ionisation du plasma ont lieu pendant l'impulsion laser.

De façon à valider ce raisonnement et les ordres de grandeur des temps caractéristiques estimés au chapitre 1, nous allons calculer l'évolution temporelle des densités des états excités de l'aluminium atomique ainsi que celles de la densité électronique et des ions pris en compte.

Nous considérons à $t = 0$ une vapeur d'aluminium de densité n_0 , soumise à une évolution temporelle gaussienne de la température électronique T_e de durée totale égale à 4 ns et de valeur maximale notée T_{e0} . Cette brutale augmentation de température correspond au chauffage de la vapeur par l'impulsion laser, notamment par Bremsstrahlung inverse. Ainsi, les valeurs des températures imposées comme paramètres d'entrées du programme correspondent aux températures mesurées lors de la phase de création du plasma. Rappelons que pendant cette phase, le plasma émet un rayonnement situé dans le domaine des rayons X : Costello et al. [3] ont pu détecter des transitions aux alentours de 100 eV, ce qui correspond à des températures d'excitation pouvant aller jusqu'à 10^6 K.

Sur la figure B.2, nous avons représenté l'évolution temporelle des densités des espèces pour différents couples de conditions initiales (n_0 ; T_{e0}). Ces valeurs associées à chaque cas étudié sont reportées dans le tableau B.2.

Cas	n_0 (cm ⁻³)	T_{e0} (K)
A	10^{19}	5×10^4
B		7×10^4
C		10^5
D		5×10^5

Tableau B.2 : Conditions initiales associées aux différents calculs reportés en figure B.2

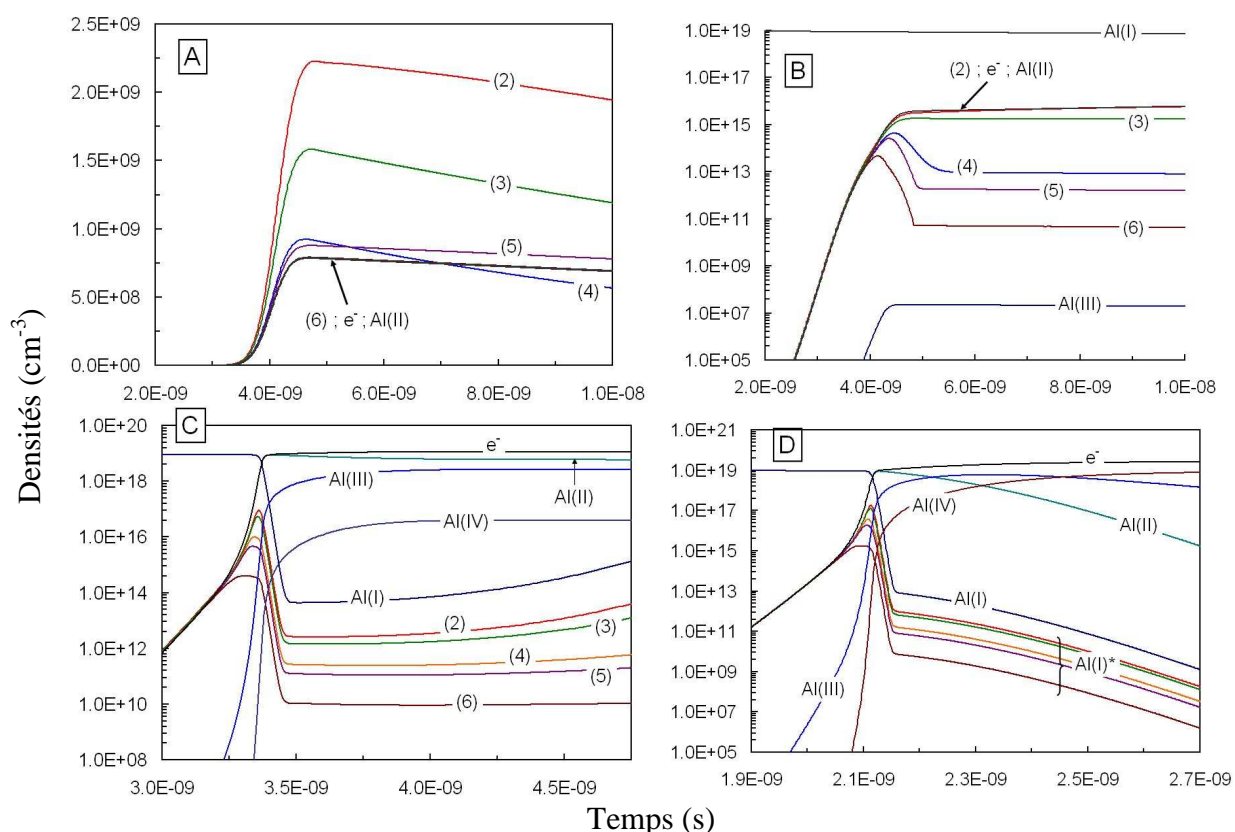


figure B.2 : Evolutions temporelles des densités des espèces Al(I) à Al(IV) pour différentes valeurs de T_{e0} ; n_0 est fixé à 10^{19} cm⁻³

A partir des résultats des cas A et B de la figure B.2, on constate que la densité initiale de Al(I) ainsi que la température maximale atteinte ne sont pas suffisantes pour induire l'ionisation totale du milieu pendant l'impulsion laser. En revanche, dès que la température T_{e0} est supérieure à 8×10^4 K, l'ionisation complète du milieu s'effectue sur une échelle de temps inférieure à la durée de l'impulsion laser. Ce comportement est clairement visible sur les cas C et D. En C, nous constatons que l'ionisation du milieu est totale à partir de $t=3.3$ ns. A partir de cet instant, les densités les plus élevées sont la densité électronique et celle de Al(II). Nous constatons après la fin de l'impulsion laser une ré-augmentation de la densité de Al(I) ainsi que des densités des états excités Al(I)* qui est due aux phénomènes de recombinaison de Al(II) qui suivent la diminution brutale (gaussienne) de la température électronique (c'est-à-dire de l'impulsion laser). Le cas D montre l'évolution temporelle des

densités lorsque la température électronique atteint un maximum égal à 5×10^5 K. On constate que l'ionisation du milieu s'effectue en 2.1 ns, ce qui est plus court que dans le cas C. Compte tenu de la valeur élevée de la température électronique, l'ion Al(IV) possède la densité la plus élevée à la fin de l'impulsion laser. En conclusion, seul les cas C et D sont représentatifs de la phase de création du plasma d'aluminium. Bien évidemment, les phénomènes de transports sont négligeables sur les échelles de temps que nous venons de considérer et ne peuvent en aucun cas inhiber l'ionisation qui a lieu pendant l'impulsion laser.

Nous allons à présent étudier l'influence la densité initiale de Al(I) sur les temps caractéristiques d'ionisation pour une valeur de température électronique maximale fixée à $T_{e0} = 10^5$ K. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau B.3.

Cas	n_0 (cm ⁻³)	T_{e0} (K)
E	5×10^{18}	10 ⁵
F (=C)	10^{19}	
G	5×10^{19}	
H	10^{20}	

Tableau B.3 : Conditions initiales associées aux différents calculs reportés en figure B.3

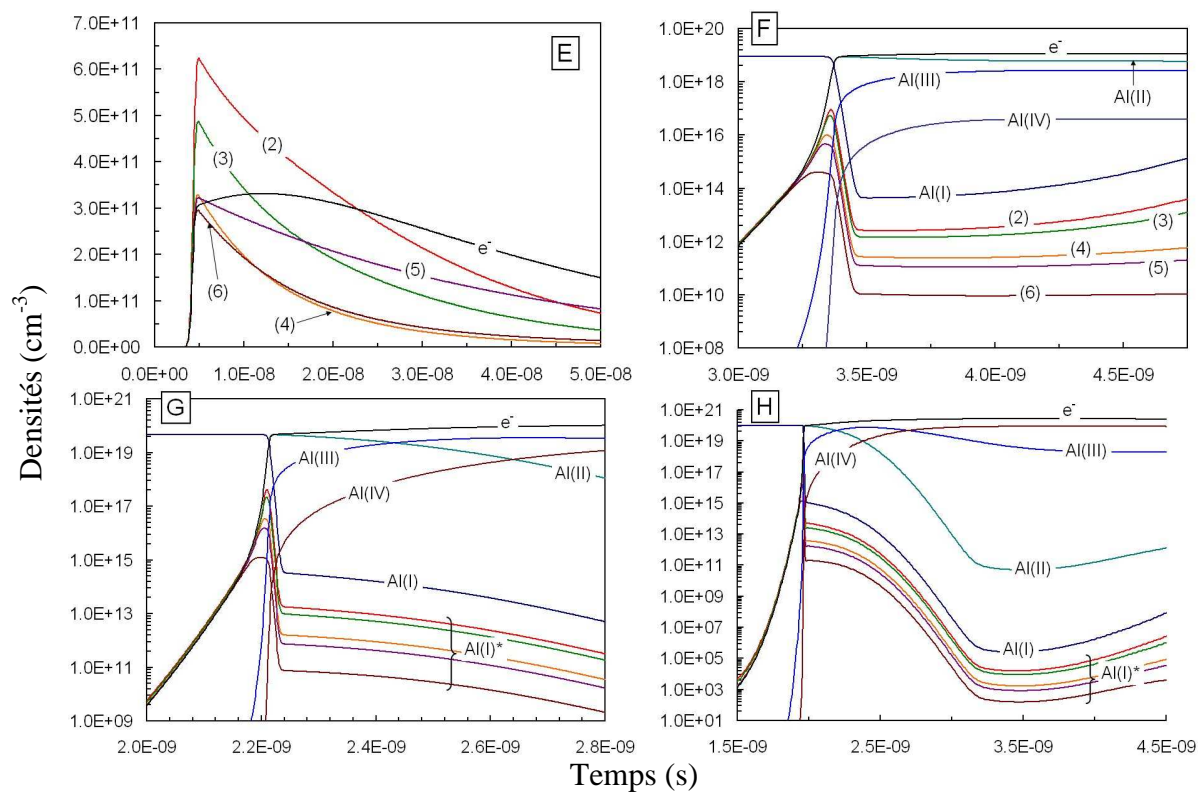


figure B.3 : Evolutions temporelles des densités des espèces Al(I) à Al(IV) pour différentes valeurs de n_0 ; T_{e0} est fixé à 10^5 K

Nous constatons que dans le cas E, la valeur de la densité initiale de Al(I) n'est pas suffisante pour induire l'ionisation du plasma, ce cas ne peut représenter la phase de création du plasma. Les cas F, G et H montrent que les temps caractéristiques d'ionisation diminuent lorsque la densité initiale du fondamental de Al(I) augmente. Lorsque la densité initiale devient égale à 10^{20} cm⁻³ (cas H) on constate une très forte et rapide diminution du

fondamental ainsi que des états excités de l'aluminium atomique à partir de $t = 2$ ns, qui correspond au maximum de l'impulsion laser. Puis, à partir de la fin de l'impulsion laser (pour $t > 4$ ns), on constate une ré-augmentation de Al(II) du fait de la recombinaison de Al(III), ainsi qu'une ré-augmentation de Al(I) du fait de la recombinaison de Al(II). Ces calculs montrent que la valeur initiale de la densité de Al(I) en interaction avec l'impulsion laser ne peut être inférieure à 10^{19} cm^{-3} si l'on considère que la température maximale des électrons chauffés par l'impulsion laser atteint 10^5 K.

Sur la figure suivante, nous évaluons les valeurs des températures qu'il serait nécessaire d'atteindre si l'on considère que la valeur de la densité initiale de Al(I) est égale à 10^{18} cm^{-3} .

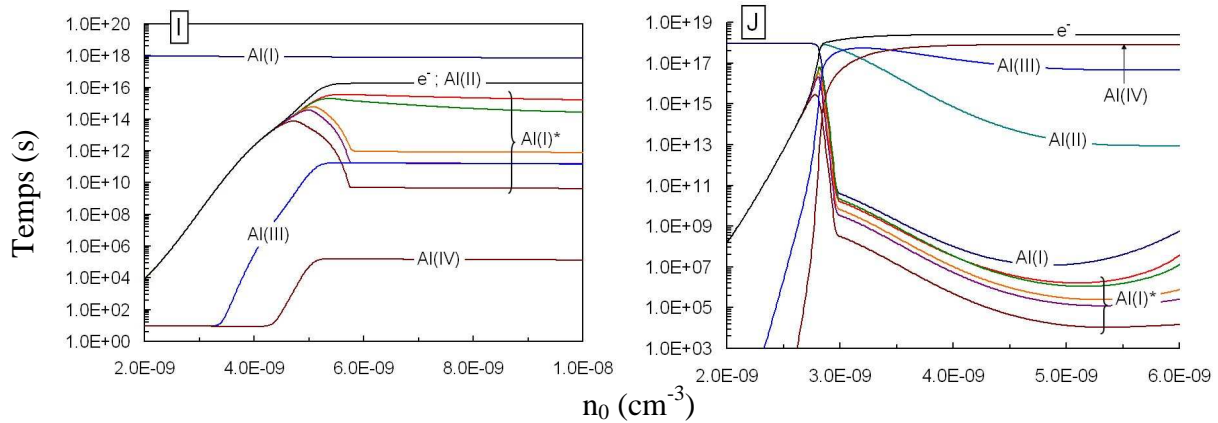


figure B.4 : Evolutions temporelles des densités des espèces pour $n_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; cas (I) : $T_{e0} = 10^6 \text{ K}$; cas (J) : $T_{e0} = 5 \times 10^6 \text{ K}$

Nous constatons qu'une température électronique supérieure à 5×10^6 K est nécessaire pour que l'ionisation du plasma se produise pendant l'impulsion laser, ce qui compte tenu de l'énergie apportée par l'impulsion laser (10^{10} W/cm^2) est surestimé [3].

Nous pouvons alors déduire des calculs précédents que la densité initiale de Al(I) se situe dans l'intervalle $n_0 \in [5.10^{18} ; 10^{20}]$ et que la température des électrons chauffés par l'impulsion laser se situe dans l'intervalle $T_{e0} \in [5.10^4 ; 10^6]$.

Ces valeurs sont en accord avec les hypothèses que nous avons faites au chapitre 1 pour estimer l'ordre de grandeur des temps caractéristiques d'ionisation. Rappelons que Dreyfus [4] a déterminé expérimentalement la densité de cuivre dans les premiers instants qui suivent l'ablation laser et qu'il a obtenu 10^{19} cm^{-3} . En ce qui concerne les températures mises en jeu lors de la création du plasma, nous constatons qu'elles sont comprises entre 10^4 et 10^6 K, conformément aux résultats expérimentaux de Costello et al. [3].

B.3 Phase de relaxation du plasma

Dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé les temps caractéristiques d'ionisation lorsqu'une vapeur d'aluminium de densité initiale n_0 est brusquement chauffée à une température de quelques dizaines d'électron-volts par l'impulsion laser. Nous allons à présent étudier les processus qui dominent la phase de relaxation du plasma, c'est-à-dire pendant les quelques centaines de nanosecondes qui suivent l'impulsion laser. La température électronique est toujours imposée, et possède la forme suivante :

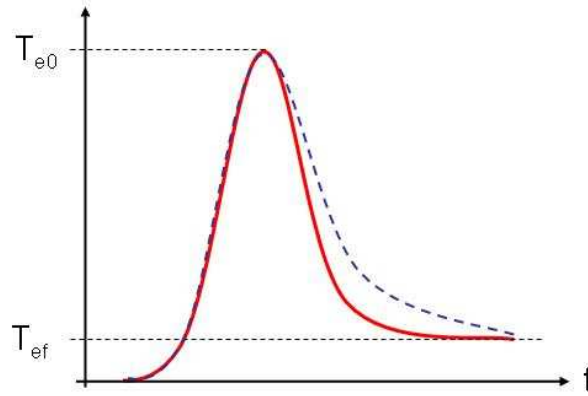


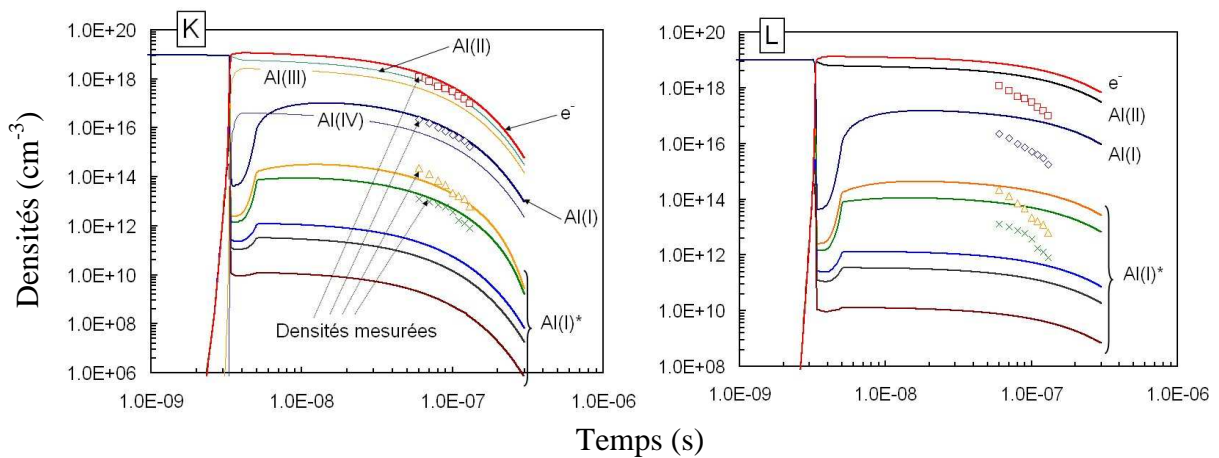
figure B.5 : Evolution temporelle de la température électronique imposée

Nous considérons comme précédemment que le chauffage des électrons est effectué par l'impulsion laser dont l'enveloppe est gaussienne. Puis, on considère que l'énergie stockée par les électrons va être redistribuée lors des collisions avec les ions sur des échelles de temps plus longues. Pour représenter cet effet physique, nous avons considéré deux cas sur la figure B.5. Le temps caractéristique de cette redistribution d'énergie représenté par la courbe rouge en trait plein est égal à $\tau_{\text{relax,e}} = 5$ ns, et celui de la courbe bleue en pointillé est égal à $\tau_{\text{relax,e}} = 30$ ns.

Nous avons donc calculé les évolutions temporelles des espèces pour les différents jeux de paramètres d'entrée récapitulés dans le tableau B.4.

Cas	n_0 (cm ⁻³)	T_{e0} (K)	τ_{trans} (ns)	$\tau_{\text{relax,e}}$ (ns)	T_{ef} (K)
K	10 ¹⁹	10 ⁵	30	5	7 500
L			100	5	7 500
M			30	5	8 500
N			30	30	7 500

Tableau B.4 : Paramètres des simulations reportées en figure B.6



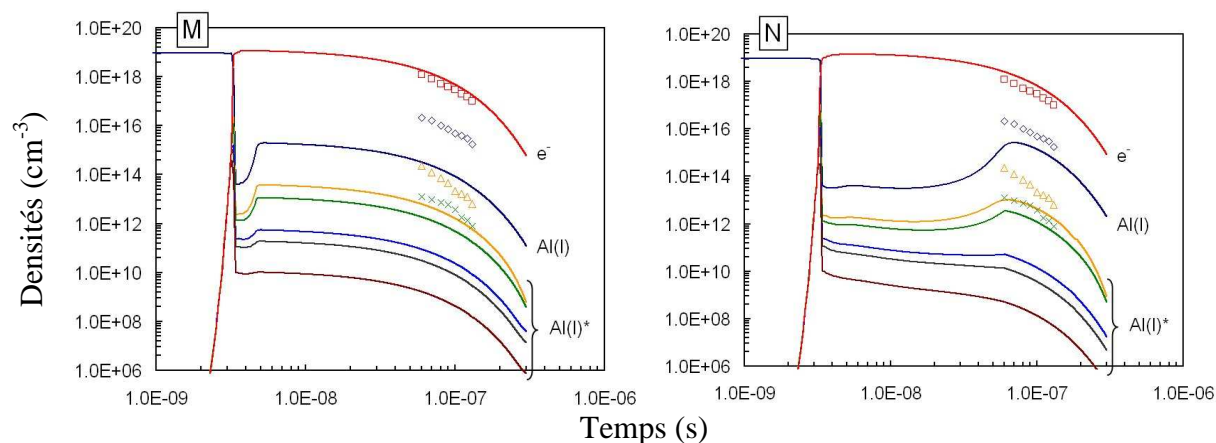


figure B.6 : Evolutions temporelles des densités des espèces

La figure B.6.K représente avec le plus de fidélité les densités mesurées. Cette simulation a été obtenue pour un temps caractéristique représentant les phénomènes de transport égal à 30 ns, ce qui est en accord avec ceux mesurés expérimentalement lors des expériences à basse pression (voir chapitre 5). On constate une augmentation de la densité du fondamental de Al(I) entre 3 et 5 ns, c'est-à-dire lorsque la température des électrons suit la diminution brutale de la densité de puissance apportée par l'impulsion laser. Ce comportement traduit une prédominance des phénomènes de recombinaison dans cet intervalle de temps. Pour des instants supérieurs à 10 ns, ce sont les phénomènes de transport qui dominent la cinétique, et l'on retrouve la diminution exponentielle des densités mesurées.

De façon à mettre en évidence le rôle fondamental des phénomènes de transport dans la relaxation du plasma, nous avons calculé les évolutions temporelles des espèces pour un temps caractéristique de transport égal à 100 ns (cas L). Cette situation ne reproduit pas les évolutions temporelles des espèces mesurées.

Par ailleurs, on constate que la température des électrons atteinte à la fin de l'impulsion laser joue aussi un rôle important. Le cas (M) montre que lorsque cette température est supérieure à 8 000 K, le degré d'ionisation du plasma lors de la phase de relaxation est supérieur aux cas précédents, et les densités du fondamental de Al(I) et des espèces excitées sont donc inférieures à celles des calculs précédents (K et L).

Dans le cas N, nous étudions l'influence du temps de relaxation de la température électronique sur la cinétique des espèces. Les paramètres du calcul sont identiques à ceux de la simulation K, mais l'on considère cette fois que la décroissance de la température électronique s'effectue sur un temps caractéristique plus long que dans les cas précédents et égal à 30 ns. Nous constatons alors que les phénomènes de recombinaison sont retardés du fait de la diminution plus lente de la température électronique. Dans ce cas, nous observons comme dans le cas M, une surestimation du degré d'ionisation du plasma tout au long de la phase de relaxation, et donc une sous-estimation des densités des niveaux d'énergie de Al(I) par rapport aux densités mesurées.

L'étude précédente montre que la cinétique des espèces est gouvernée par les phénomènes de recombinaison pour des temps supérieurs à 10 ns. Dans les plasmas produits par impulsion laser nanosecondes, les phénomènes de recombinaison des espèces multichargées dominent la cinétique pour les instants proches de la fin de l'impulsion laser, c'est-à-dire avant que les phénomènes de transport dominant la phase de relaxation.

Dans cette annexe, nous avons élaboré un modèle collisionnel-radiatif sur l'aluminium, et nous avons pu déterminer l'évolution temporelle des densités des différents états d'énergie de l'aluminium atomique, des ions Al(II) à Al(IV) ainsi que celle des électrons. En ce qui concerne la phase de création du plasma, nous avons confirmé les hypothèses et les temps caractéristiques que nous avons estimés au chapitre 1.

En comparant les temps caractéristiques expérimentaux (chapitres 5) avec les temps caractéristiques de diffusion d'une part (annexe A) et ceux calculés par le modèle présenté dans cette annexe, nous pouvons affirmer que les phénomènes de transport pilotent la phase de relaxation des électrons et des espèces atomiques sur les échelles de temps où l'acquisition des spectres expérimentaux a été effectuée.

Bibliographie de l'annexe B

[1] : Zel'dovich et Raiser : Physics of shock wave and high-temperature hydrodynamic phenomena. Dover

[2] : Kunc et al. : Collisional-radiative non-equilibrium in partially ionised atomic nitrogen. Phys. Rev. A, vol 40, no 10, 1989

[3] : Costello et al. : X-UV absorption spectroscopy with laser-produced plasmas ; a review. Phys. Scr. T34, 77-92, 1991

[4] : Dreyfus : Cu⁰, Cu⁺ and Cu²⁺ from excimer-ablated copper. J. Appl. Phys. 69 (3) 1991

Abstract

This work has been performed in the purpose of probing solid surfaces by using LIPS (laser induced plasma) technique. The behavior of the produced plasma is very difficult to simulate owing to the shortness of the involved time and space scale. Besides classical emission spectroscopy diagnostics, we have put into operation an original absorption experiment which provides more reliable and numerous informations about the plasma temperature and number densities. This study, which couples experiment and theory through the resolution of the radiative transfer equation, is based on the comparison between the experimental and the simulated profiles of the 308.21 and 396.15 nm Al(I) resonant lines. Special attention has been turned to the ion and electron Stark broadening and self-absorption effects. An important departure from equilibrium is put into evidence throughout the plasma recombination. The measurement of the aluminum fundamental state which is of prime importance in the validation of any collisional-radiative model dedicated to this complex situation has been carried out in a large pressure range (5 to 10^5 Pa). The measurement of the relaxation times highlights the major role played by the diffusion in the relaxation of the plasma species.

Résumé

Ce travail a été réalisé dans le but de sonder des surfaces solides en utilisant la technique « LIPS » (Spectroscopie de plasmas induits par laser). Le comportement de ce type de plasmas est difficile à simuler étant donné la petitesse des échelles de temps et d'espace considérées. En plus du diagnostic classique de spectroscopie d'émission, nous avons mis en œuvre une expérience originale d'absorption qui produit des valeurs fiables et de nombreuses informations sur la température et les densités constitutives du plasma. Cette étude, qui couple expérience et théorie dans le cadre de la résolution de l'équation de transfert radiatif, est basée sur la comparaison entre des spectres calculés et expérimentaux des raies à 308.21 et 396.15 nm de l'aluminium. Une attention spéciale a été portée à l'écriture de l'élargissement électronique et ionique par effet Stark et aux effets d'auto-absorption. Un écart important à l'équilibre a été mis en évidence tout au long de la relaxation du plasma. La mesure de la densité de l'état fondamental de l'aluminium, qui est de première importance pour valider un code collisionnel - radiatif consacré à cette situation complexe, a été menée à bien dans une large gamme de pression (5 à 10^5 Pa). La mesure des constantes de temps de relaxation met en évidence le rôle majeur joué par la diffusion dans la relaxation des espèces du plasma.